

ELECTRODOS PARA SUPERCONDENSADORES OBTENIDOS POR ELECTRODEPOSICIÓN

Iván Aldama Amado

Madrid, 2015



ELECTRODOS PARA SUPERCONDENSADORES OBTENIDOS POR ELECTRODEPOSICIÓN

Tesis doctoral presentada por

Iván Aldama Amado

Para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Por la Universidad Autónoma de Madrid

Directores:

Dr. José María Rojo Martín

Dra. Violeta Barranco Asensio

Tutora:

Carmen M. Casado Santana

A mi familia

RESUMEN

Los supercondensadores son dispositivos de almacenamiento de energía que tienen alta densidad de potencia (hasta 10 kW/kg), tiempos cortos de carga y descarga (1-30 s) y alta ciclabilidad (1 000 000 de ciclos de carga/descarga). La principal desventaja es la baja densidad de energía (hasta 5 Wh/Kg), muy inferior a la densidad de energía de las baterías. Por esa razón, la investigación actual en el campo de los supercondensadores está dirigida a mejorar la densidad de energía. Una de las posibilidades es aumentar la capacidad específica (F/g) del electrodo. Otra, es utilizar electrolitos que operen a mayores voltajes. De las dos posibilidades, hemos elegido la primera en este trabajo, es decir diseñar y obtener nuevos electrodos que tengan elevadas capacidades específicas.

Como electrodo de partida se ha escogido una tela de carbono flexible, con elevada área superficial y con una buena conductividad eléctrica. Sobre este material se han depositado óxidos de Mn y/o de Co, que también son materiales activos de electrodos. La contribución de ambos materiales, carbono y óxido, ha conducido a electrodos con capacidades específicas mayores que la tela de carbono soporte. En este trabajo se ha estudiado la posible sinergia de los dos materiales.

En una primera etapa, se ha llevado a cabo una caracterización de la tela de carbono. Se ha estudiado la morfología, porosidad y química superficial (principalmente de los grupos oxigenados). También se ha estudiado el comportamiento electroquímico de la tela de carbono, como electrodo, en presencia de diferentes electrolitos acuosos: uno ácido (H_2SO_4), dos neutros (K_2SO_4 y Na_2SO_4) y dos básicos (KOH y NaOH). Los mayores valores de capacidad específica se han obtenido con el electrolito ácido, después con los electrolitos básicos y finalmente, con los electrolitos neutros. En todos los casos, además de la capacidad de doble capa también hay una pseudocapacidad. La contribución pseudocapacitiva es mayor para los electrolitos ácidos y básicos que para los electrolitos neutros. Sin embargo, los electrolitos neutros pueden operar en un intervalo de voltaje de 1.5 V, mayor que el intervalo de los electrolitos ácidos y básicos, de 1 V. El aumento del voltaje de trabajo conduce a un aumento de las densidades de energía y de potencia.

En una segunda etapa, se abordó la preparación de nuevos materiales de electrodo óxido/tela de carbono mediante la electrodeposición de los óxidos de Mn y/o Co sobre las fibras de la tela de carbono. La alta conductividad eléctrica de la tela de carbono permite preparar dichos materiales mediante electrodeposición. Este es un proceso sencillo que consta de una sola

etapa. A partir de un estudio preliminar sobre diferentes óxidos metálicos (de Níquel, Vanadio, Ytrio, Cobalto y Manganeso) y diferentes precursores (cloruros, sulfatos, acetatos y acetilacetatos), se seleccionaron los óxidos de Mn y Co como los mejores candidatos y los sulfatos y acetilacetatos como los mejores precursores. Utilizando una celda de tres electrodos y los dos precursores de Mn y Co, se llevó a cabo la electrodeposición de los dos óxidos mediante un proceso potenciodinámico. Las electrodeposiciones de los dos óxidos fueron realizadas de manera simultánea o secuencial, con el fin de obtener electrodos con las mejores prestaciones. Además, se aplicaron varios ciclos de electrodeposición y se determinó cómo variaba el contenido de óxido depositado y las características de los electrodos con el número de ciclos. La forma y distribución de los óxidos sobre las fibras de la tela de carbono fue estudiado por microscopía electrónica de barrido (SEM).

El comportamiento electroquímico de los electrodos obtenidos se ha estudiado en presencia del electrolito acuoso KOH, pues ambos óxidos son estables en dicho electrolito. A partir de los sulfatos como precursores, se consiguió el mayor valor de capacidad específica, de 264 F/g, para el electrodo en el cual primero se electrodepositó el óxido de Co y después el óxido de Mn; el contenido total de óxido depositado fue de 12 % en peso. A partir de los acetilacetatos como precursores, el mayor valor de capacidad específica, de 318 F/g, fue obtenido para el electrodo formado por óxido de Mn después de aplicar tres ciclos acumulativos de electrodeposición; el contenido de óxido depositado fue de 18 % en peso. En general, los precursores de acetilacetato, tanto de Co como de Mn, permiten conseguir electrodos con mayores contenidos de óxido. Los electrodos con uno o dos óxidos depositados tienen capacidades específicas mayores que la tela de carbono sola, de 140 F/g. El aumento de la capacidad específica conduce a un aumento de la densidad de energía, desde 16 Wh/Kg para la tela de carbono hasta 34 Wh/Kg para los electrodos preparados a partir de sulfatos y de 44 Wh/Kg para los electrodos preparados a partir de acetilacetatos. Además, los electrodos tienen una buena retención de la capacidad en función de la densidad de corriente y en función del número de ciclos de carga/descarga.

Los electrodos preparados son flexibles, al igual que la tela de carbono que actúa como sustrato y pueden ser utilizados directamente en un supercondensador, sin necesidad de un procesamiento adicional.

ABSTRACT

Supercapacitors are energy storage devices with high power density (up to 10 kW/kg), short charge and discharge time (1-30 s) and high cyclability (1 million cycles of charge /discharge). The main disadvantage is their low energy density (up to 5 Wh/Kg) , much lower than the energy density of batteries. For this reason, current research in this field is focused on the improvement of the energy density of supercapacitors by optimizing either the specific capacitance (F/g) of the electrode or by using electrolytes that operate at higher voltages. Among these possibilities, this work is focused on the, design and obtention of new electrodes with high specific capacitances.

As a starting material for electrode, a flexible carbon cloth has been chosen. This flexible carbon cloth has high surface area and good electrical conductivity. On this carbon cloth different oxides (Mn and / or Co) are electrodeposited in order to increase the specific capacitance of the resulting electrode. The contribution of both, carbon cloth and metal oxides, gives as a result new electrode materials with higher specific capacitances than the carbon cloth alone. In this work, has been also studied the possible synergy of the electrodeposited materials.

In a first stage, it has been carried out the characterization of the carbon cloth. It has been studied the morphology, porosity and surface chemistry (mainly of oxygenated groups). Moreover, the electrochemical behavior of the carbon cloth, as an electrode in the presence of various aqueous electrolytes, one acid (H_2SO_4), two neutral (K_2SO_4 and Na_2SO_4) and two basic (KOH and NaOH), has been studied. The highest values of specific capacitance are obtained for the acid electrolyte, then the basic electrolytes and finally for the neutral electrolytes. In all cases, there are two contributions to the total electrode capacitance, one is the double layer capacitance and the second is the pseudocapacitance. The pseudocapacitive contribution is higher for acid and basic electrolytes than for neutral electrolytes. However, the neutral electrolytes can operate in a voltage range from 0 to 1.5 V, higher than the voltage range range for the acid and base electrolytes (from 0 to 1 V). The increase of the working voltage has lead to an increase of the energy and power densities.

In a second step, it has been carried out the preparation of new electrode materials oxide/carbon cloth, through the electrodeposition of Mn and / or Co oxides on the fibers of the carbon cloth. The high electrical conductivity of the carbon cloth allowed obtaining these

materials by electrodeposition. The electrodeposition carried out is a simple process consisting of only one stage. Firstly, a preliminary study of several metal oxides (nickel, vanadium, yttrium, cobalt and manganese) obtained from different precursors (chlorides, sulfates, acetates and acetylacetonates), was carried out. Secondly, after study the electrochemical behavior of all these metal oxides, the Mn and Co oxides were selected as the best candidates and sulphates and acetylacetonates as the best precursors. The electrodeposition of the two oxides was performed by a potentiodynamic process using a three electrode cell and both precursors. Different electrodeposition strategies of the two oxides (Mn and Co) were studied, in order to obtain the best electrode material. Therefore, the electrodepositions were performed simultaneously or by a sequential method. Additionally, it was studied the effect of the amount of oxide on the performance of the electrode. For this, several electrodeposition cycles were applied to increase the amount of the electrodeposited oxide. Then the variation of the electrode performance with the increasing number of cycles was studied. Finally, the morphology and distribution of the oxides on the fibers of the carbon cloth was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and these results were correlated with the electrochemical behaviour of the obtained materials to be used as electrode for supercapacitor.

The electrochemical behaviour of the obtained electrode materials was studied in the presence of aqueous KOH electrolyte, due to the good stability of both oxides in this electrolyte. The highest specific capacitance value obtained for the electrodes prepared by electrodeposition from the sulphate precursors was achieved by a sequentially deposition. Firstly Co oxides were electrodeposited and secondly Mn oxides. The specific capacitance obtained for this electrode material was 264 F/g, with a percentage of deposited oxide of 12 wt%. In the case of the acetylacetonate precursors, the highest value of specific capacitance (318 F/g), was obtained for the electrode having Mn oxide after applying three cumulative electrodeposition cycles; the amount of deposited oxide was 18 % in weight. In general, the acetylacetonate precursors allowed achieving higher electrodeposited oxide contents. All the obtained electrode materials, either having one or two electrodeposited oxides, have higher specific capacitances than the carbon cloth alone (140 F/g). The increase of the specific capacitance obtained for all the prepared samples, has lead to an increase in energy density from 16 Wh/kg for the carbon cloth to 34 Wh/kg for the electrodes prepared from sulfates and 44 Wh/kg for the electrodes prepared from acetylacetonates precursors. Furthermore, all the electrodes showed good capacitance retention as a function of current density, decreasing only a 19% of their initial capacitance after 5000 charge/discharge cycles.

The prepared electrodes are flexible, like the carbon cloth acting as the substrate and can be used directly as supercapacitor electrode without further processing.

AGRADECIMIENTOS

Con la finalización de este trabajo llego al final de una etapa de mi vida para comenzar una nueva. Si voy echando la vista atrás me doy cuenta que por mi camino se ha cruzado mucha gente a la que debo estar agradecido, por todo lo que me han ayudado, en los buenos momentos y especialmente en los malos cuando me ayudaron a levantarme. Espero no olvidarme de nadie en estas breves palabras de agradecimiento.

Quiero agradecer en primer lugar a mis directores de tesis, el Dr. Jose M^a Rojo y la Dra. Violeta Barranco. Ellos me dieron la oportunidad de trabajar en su grupo y durante este tiempo me han ofrecido toda su dedicación y esfuerzo. Gracias por estar siempre disponibles y dispuestos a ayudarme.

Quiero agradecer a la Dra. Teresa A. Centeno por poner a nuestra disposición todos sus conocimientos científicos y por las medidas de caracterización textural realizadas en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR) de Oviedo.

Agradecer también al Dr. Mirko Kunowsky por las medidas de Adsorción Térmica Programada, realizadas en el Departamento de química inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante.

También quiero dar las gracias al proyecto MAT 2001-25198 y la Fundación investigación y desarrollo de energías alternativas (FIDEAS), los cuales aportaron la financiación necesaria que ha permitido sacar adelante esta investigación.

También debo dar las gracias a la Dra. Josefa Isasi, de la Facultad de Químicas de la Complutense. Ella me dio la oportunidad de empezar en el mundo de la investigación y me enseñó que nunca hay que ponerse límites. Y por supuesto a la gente del grupo de híbridos con los que compartí una época muy especial: Gonzalo, Pablo, Lorena, y Esther.

En estos momentos no puedo evitar acordarme de los amigos con los que empecé en el mundo de la química una fría mañana de octubre en la Facultad de Químicas de la Complutense. A Chemari, Igor, Marcos, Javi, Pecero, Peloché, Pachi, Pili, Ramón Chus, Vanesa, Zoydo, Olga y JM. Gracias por toda esa cantidad de recuerdos imborrables y por ser parte de algunos de los mejores años de mi vida.

A mis *físicos* favoritos Alberto, Ainhoa, Alex, Diego, Mariana, Isa, Raúl, Belén, Yago y Marta. Un recuerdo para las jubiladas mesas de la facultad de físicas, que tantas veces consiguieron reunirnos a todos

Tampoco me puedo olvidar de mis *freaks* favoritos: Carlos, Cel, Sergio G., Alberto, Pablo, Sergio F., con los que siempre he podido contar para pegarnos un buen atracón de comida, echar un basket o simplemente echar unas risas, gracias por estar cuando os necesitaba.

Y por supuesto, a la gente que he tenido el placer de conocer en el ICMN y con las que he compartido esta época de mi vida. Gracias a Chicho, Fede, Gonzalo, Gustavo, Iván, Julián,

Marzia, Marisa, Rafa, Rocío y Yurena, por haberme hecho más fáciles las horas de trabajo y por la cantidad de risas y buenos ratos en los pasillos del instituto, en las comidas y en los momentos de tercios y pacharanes.

A las doctoras Ale y Pau, que me mostraron el camino a seguir y que acabar el doctorado no era una misión imposible y a mis compañeras de despacho María y Vanessa por hacer que llegar por las mañanas al trabajo no fuera un suplicio. Y un recuerdo muy especial para Ricardo, que ahora estará tocando su guitarra en el Valhalla, un abrazo amigo.

Además hay algunas personas que han sido fundamentales para la finalización de esta tesis doctoral y a las que quiero agradecer con especial cariño:

A Violeta, que además de directora, ha sido compañera y amiga durante todo este tiempo. Muchas gracias por haber sido mi guía científica, por tu paciencia y por todo lo que he aprendido contigo. A mis chilenos favoritos, Loreto y Dani, gracias por vuestra manera de ser, por vuestra alegría y por vuestro ánimo. Y no puedo dejar a mis castiguitos, primero a Bea que vino desde Galicia para enseñarme Madrid y por aguantarme en mis últimos momentos de altibajos (más bien bajos de tesis) gracias Beña. Y segundo a Gelines, que empezamos prácticamente juntos en este lugar y posiblemente sea la persona que durante más tiempo me ha soportado estos años, aunque no tengo muy claro quien soporta a quien. Muchas gracias a todos por alegrarme todos y cada uno de los días que ha durado esta etapa.

Y sobre todo agradecer a mi familia:.

A mi tía Cristi, que desde que estaba en la cuna no ha parado de mimarme. A mis tíos, M^a Carmen y Pepe, a mi primo David que abrió el camino de la química en la familia y un cachito de esta tesis creo que es gracias a ti, a mi primo Rubén, con el que he compartido tantos momentos memorables en todos los lugares donde nos ha llevado el viento.

A mi abuela Manuela, que no pudo ver al *esmirriado* de su nieto crecer y engordar como ella quería, pero que a pesar de todo seguro que aún sigue vigilando por mí allá donde esté, gracias agüeli.

A mi hermana Noelia, por ser como eres, la más cabezota y tozuda pero también la persona más buena, amable y cariñosa que hay, te quiero pequeña

Y por supuesto a las personas que me trajeron a este mundo, mis padres, Eduardo y M^a Ángeles, que durante todo este tiempo han estado a mi lado confiando en mí y dándome todo su apoyo y cariño. Por enseñarme que nunca hay que rendirse, que por muchas dificultades que te ponga la vida y por muchas veces que ésta te tire al suelo, siempre hay que levantarse y seguir luchando. Gracias por creer en mí, os quiero.

Iván.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	1
1. INTRODUCCIÓN.	5
1.1. NECESIDAD DE ALMACENAR LA ENERGÍA.	7
1.2. SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA.	8
1.3. SUPERCONDENSADORES.	9
1.3.1. Tipos de supercondensadores.	12
1.3.2. Tipos de electrolitos.	14
1.3.3. Materiales de electrodo.	16
1.4. OBJETIVOS DE LA TESIS.	19
2. PARTE EXPERIMENTAL.	25
2.1. ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICO.	27
2.1.1. Difracción de rayos X.	27
2.1.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM).	28
2.2. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL.	29
2.2.1. Adsorción física de N ₂	29
2.2.2. Calorimetría de inmersión.	33
2.3. ESTUDIO DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL DEL MATERIAL.	34
2.3.1. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x (xps).	34
2.3.2. Desorción térmica programada (tpd).	35
2.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.	36
2.5. ESPECTROSCOPÍA DE PLASMA ICP-OES.	37
2.6. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.	38
2.7. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.	38
2.7.1. Celdas electroquímicas.	39
2.7.2. Medidas electroquímicas en corriente continua.	40
2.7.3. Medidas electroquímicas en corriente alterna.	43

3. CARACTERIZACIÓN DE LA TELA DE CARBONO.	47
3.1. DESCRIPCIÓN DE LA TELA DE CARBONO	49
3.2. ESTUDIO MORFOLÓGICO LA TELA DE CARBONO.	50
3.3. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL DE LA TELA DE CARBONO.	52
3.4. QUÍMICA SUPERFICIAL DE LA TELA DE CARBONO.	53
3.4.1. Desorción térmica programada (TPD).	53
3.4.2. Espectroscopia de fotoemisión de rayos-X (XPS).	55
3.5. ESTABILIDAD TÉRMICA DE LA TELA DE CARBONO EN AIRE.....	57
3.6. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE LA TELA DE CARBONO.	58
3.7. CONCLUSIONES.	58
4. ESTUDIO DE LA TELA DE CARBONO EN PRESENCIA DE DISTINTOS ELECTROLITOS ACUOSOS.	61
4.1. ELECTROLITO ÁCIDO, H_2SO_4	64
4.2. ELECTROLITOS NEUTROS, Na_2SO_4 Y K_2SO_4	70
4.2.1. Intervalo total de voltaje de trabajo de 1 V.....	71
4.2.2. Intervalo total de voltaje de 1.5 V	76
4.3. ELECTROLITOS BÁSICOS, $NaOH$ Y KOH	82
4.4. COMPARATIVA DE TODOS LOS ELECTROLITOS.	87
4.5. CAPACIDAD DE DOBLE CAPA Y PSEUDOCAPACIDAD.	89
4.6. DEPENDENCIA DE LA CAPACIDAD EN FUNCIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE.	91
4.7. ANÁLISIS DE LA TELA DE CARBONO DESPUÉS DE LAS MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS.	97
4.8. CONCLUSIONES.	98
5. ELECTRODEPOSICIÓN DE LOS ÓXIDOS DE COBALTO Y DE MANGANESO A PARTIR DE LOS CORRESPONDIENTES SULFATOS.....	101
5.1. ESTUDIO PRELIMINAR PARA LA ELECTRODEPOSICIÓN DE LOS ÓXIDOS METÁLICOS.	104
5.2. PREPARACIÓN DEL ELECTRODO ÓXIDO METÁLICO/TELA DE CARBONO.	105
5.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ÓXIDO METÁLICO / TELA DE CARBONO.	109
5.3.1. Difracción de rayos X.	109
5.3.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM).	110
5.3.4. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).	114
5.4. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA COMO ELECTRODOS DE LAS MUESTRAS ÓXIDO METÁLICO/TELA DE CARBONO.	116

5.4.1. Medidas potenciodinámicas.	117
5.4.2. Medidas galvanostáticas.	119
5.4.3. Dependencia de la capacidad específica en función de la densidad de corriente.	124
5.4.4. Estudio de ciclabilidad.	126
5.5. CONCLUSIONES.	127
6. ELECTRODEPOSICIÓN DE ÓXIDOS A PARTIR DE ACETILACETONATOS METÁLICOS.	131
6.1 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS.	133
6.1.1. Electrodeposicion del óxido de cobalto.	134
6.1.2. Electrodeposicion del óxido de manganeso.	135
6.1.3. Electrodeposicion de los dos óxidos, Co y Mn.	135
6.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA DE LOS ELECTRODOS.	138
6.2.1. Contenido de óxido depositado.	138
6.2.2. Caracterizacion por difraccion de rayos X.	141
6.2.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM).	144
6.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.	150
6.3.1. Medidas potenciodinámicas.	150
6.3.2. Medidas galvanostáticas.	154
6.3.3. Dependencia de la capacidad específica con la densidad de corriente.	162
6.3.4. Estudio de ciclabilidad.	164
6.5. CONCLUSIONES.	165
7. CONCLUSIONES.	169

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. NECESIDAD DE ALMACENAR LA ENERGÍA.

En la actualidad, uno de los principales problemas de la sociedad es la elevada demanda energética, cada vez mayor si se tienen en cuenta las nuevas economías emergentes. Además del elevado consumo energético, casi el 70% de dicho consumo se cubre con combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) que son baratos y de fácil acceso (Figura 1.1). La utilización de estas fuentes de energía genera dos graves problemas: (i) son fuentes limitadas o finitas y por tanto no son fuentes viables a largo plazo y (ii) producen graves problemas medioambientales como la contaminación atmosférica y el agravamiento del efecto invernadero.

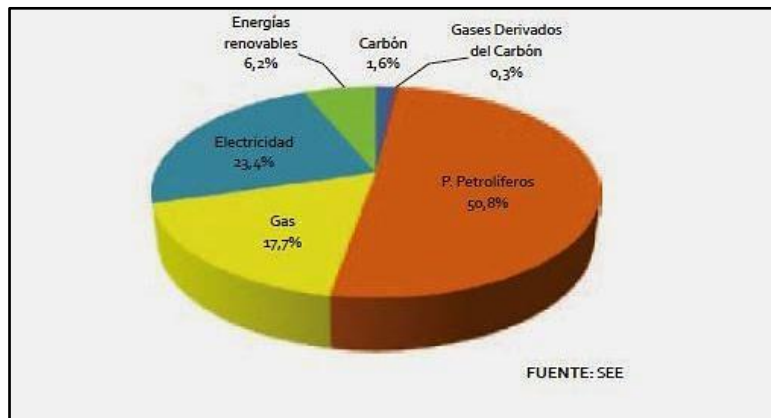


Figura 1.1. Consumo de energía en función del origen energético¹.

Una alternativa a esas fuentes de energía son las energías renovables, por ejemplo la energía hidráulica, solar, eólica, de biomasa, etc. Estas fuentes de energía son prácticamente inagotables en comparación con los combustibles fósiles, pero tienen las desventajas de ser algunos casos más caras que los combustibles fósiles y de producción intermitente. Para resolver, o al menos paliar, el problema de la producción intermitente y gestionar la energía producida de manera lo más eficiente posible, se necesitan sistemas de almacenamiento de energía. Estos sistemas almacenan el exceso de energía que se produce y no se consume durante una parte del día, posteriormente la energía almacenada se suministra cuando es necesaria.

1.2. SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA.

Actualmente disponemos de varios tipos de dispositivos que permiten almacenar la energía eléctrica y cuyas características principales (densidad de potencia, densidad de energía y tiempos de carga/descarga) son claramente diferentes. La figura 1.2 representa la densidad de energía ($\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{Kg}^{-1}$) frente a la densidad de potencia ($\text{W}\cdot\text{Kg}^{-1}$) en lo que se conoce como *plot* de Ragone².

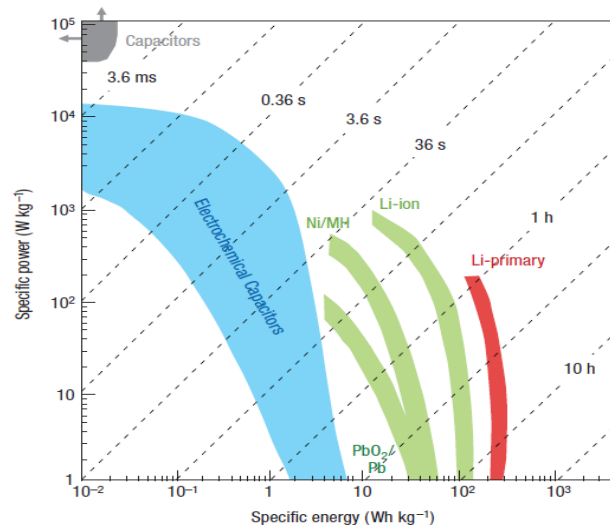


Figura 1.2 Densidad de potencia frente a densidad de energía para varios dispositivos de almacenamiento de energía.

- **BATERÍAS (PbO₂-ácido, Ni/MH, Li-ion,...):** Estos dispositivos almacenan la energía eléctrica a partir de reacciones reversibles de oxidación/reducción que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo. La densidad de energía es elevada (30-150 Wh/kg). La densidad de potencia es reducida (100-1000 W/kg), lo que está asociado con una cinética lenta de la inserción y extracción de los iones en los dos electrodos (tiempos de carga/descarga > 1h). Además, la ciclabilidad está limitada a unos pocos miles de ciclos de carga-descarga, lo que está asociado con el deterioro de los materiales de electrodo. Como por ejemplo, el deterioro de los electrodos debido a los procesos de inserción/extracción de los iones del electrolito en la red cristalina de los materiales que forman el electrodo, como es el caso de las espinelas (LMO o LNMO) en las baterías de Li-ión.

- **CONDENSADORES ELECTROSTÁTICOS (Capacitors):** Estos dispositivos acumulan energía debido a la separación de carga eléctrica a ambos lados del material dieléctrico situado entre las dos placas de material conductor. En estos dispositivos la densidad de potencia es muy alta (100000 W/kg), asociada a tiempos muy cortos de carga/descarga (menores que el milisegundo) debido al mecanismo de polarización del material dieléctrico. También presentan una ciclabilidad muy elevada (casi ilimitada), pues el mecanismo de separación de cargas apenas deteriora el material dieléctrico. La densidad de energía acumulada, sin embargo, es muy baja (0.01 Wh/kg), lo que supone la principal desventaja de estos dispositivos.

- **SUPERCONDENSADORES (Electrochemical Capacitors, Supercapacitors o Ultracapacitors):** También se denominan condensadores electroquímicos o ultracondensadores. La densidad de potencia en estos dispositivos es alta (1000-10000 W/kg) y los tiempos de carga/descarga están comprendidos entre 10 ms y 100 s. Comparándolos con otros dispositivos, la densidad de energía (1-5 Wh/kg) es muy inferior a la densidad de energía de las baterías y mucho mayor que la densidad de energía de los condensadores electrostáticos como se puede ver en el plot de Ragone (fig. 1.2). La ciclabilidad es elevada (1 millón de ciclos de carga/descarga). Por tanto, la desventaja más importante de estos dispositivos es su limitada densidad de energía con respecto a las baterías. El mecanismo de funcionamiento de los supercondensadores se tratará en detalle más adelante.

1.3. SUPERCONDENSADORES.

A pesar de que la primera patente sobre supercondensadores data del año 1957³, cuando Becker desarrolló en General Electric lo que denominó “condensador electrolítico de bajo voltaje de carbón poroso”, solamente a partir de 1990 ha habido un incremento importante de trabajos de investigación y de patentes sobre supercondensadores y materiales para supercondensadores. Estos dispositivos pueden ser muy útiles en el coche eléctrico, aportando una potencia adicional para acelerar el coche y actuando como un recuperador de energía durante el frenado. Por ejemplo, actualmente el coche eléctrico *Toyota Prius* ya utiliza estos dispositivos. También se han instalado supercondensadores en autobuses urbanos de algunas ciudades alemanas y chinas. Esos autobuses utilizan supercondensadores que funcionan con ciclos de carga/descarga de 40 s, en periodos continuos de funcionamiento de 16h/día, lo que supone un total de más de 1000 ciclos de carga/descarga por día⁴.

Otras de las aplicaciones en las que se emplean supercondensadores son pequeños equipos electrónicos como teléfonos móviles, cámaras digitales, ordenadores portátiles, dispositivos multimedia y también se han ensayado para estabilizar caídas de la red eléctrica de corta duración.

A continuación en la figura 1.3 se muestra un esquema de los componentes que constituyen un supercondensador:

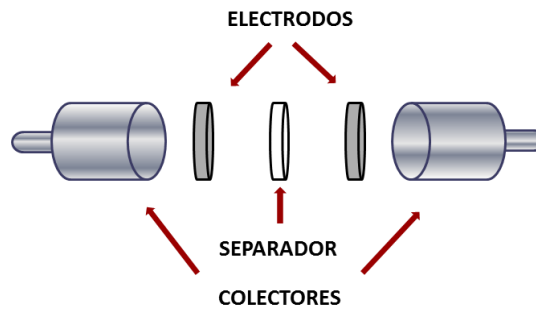


Figura 1.3. Componentes de un supercondensador.

- Colectores de corriente: dos colectores de corriente ponen en contacto a los dos electrodos con el circuito externo. Habitualmente se emplean colectores metálicos tales como aluminio, titanio o acero inoxidable. Deben tener una elevada conductividad eléctrica, ser químicamente estables frente al electrolito, a los electrodos y de bajo coste.
- Electrodos: se emplean dos electrodos, uno se carga positivamente y el otro negativamente. Generalmente, los electrodos son materiales pulverulentos que tienen que ser conformados (pastillas, láminas, piezas monolíticas, etc.) mediante la adición de un polímero que proporciona buenas propiedades mecánicas y buena adherencia al colector de corriente. Si la conductividad eléctrica del material activo de electrodo es baja, además del polímero es necesario añadir un buen conductor eléctrico, por ejemplo partículas de carbono o de un metal. Esta etapa de la preparación de los electrodos sobre los colectores de corriente se conoce como procesamiento de los electrodos.
- Separador: es normalmente una membrana formada por un material inerte y poroso. Permite el movimiento de los iones del electrolito (aniones y cationes) a través de él

cuando se cambia la polaridad del dispositivo. Además, impide el contacto entre los dos electrodos y evita que el dispositivo se cortocircuite.

- **Electrolito:** normalmente es un líquido que aporta iones (aniones y cationes) para que estos iones formen la doble capa electroquímica en la interfase electrolito/electrodo y de esta forma acumular y liberar energía. Los aniones forman la doble capa con el electrodo polarizado positivamente y los cationes con el electrodo polarizado negativamente (mecanismo de doble capa). En algunos casos, los iones del electrolito también pueden interactuar con la superficie de los electrodos mediante reacciones redox, es decir, reacciones de oxidación y reducción entre el electrolito y determinados grupos funcionales y/o óxidos que conforman la superficie del electrodo. Este mecanismo de acumulación y liberación de energía, denominado mecanismo pseudocapacitivo, es más complejo que el doble capa. En él se producen varias reacciones redox, consecutivamente en un amplio rango de voltaje, dando lugar a una respuesta eléctrica más parecida a la de un condensador que a la de una batería, que opera a un voltaje definido. No obstante, estos mecanismos se explican en profundidad en el apartado 1.3.1.

Las figuras 1.4 y 1.5 muestran supercondensadores comerciales a modo de ejemplo. En la figura 1.4, se observa cómo están dispuestos los componentes de un supercondensador en el caso de supercondensadores cilíndricos (izquierda) y prismáticos (derecha). Los electrodos en este caso están formados por carbón poroso.

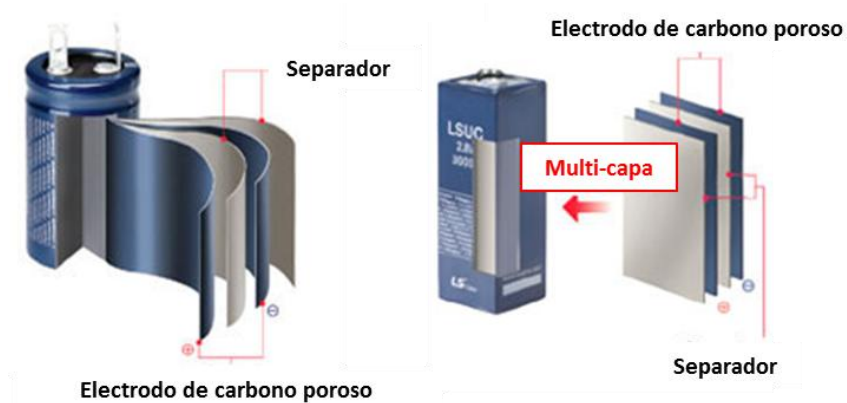


Figura 1.4. Supercondensadores cilíndricos y prismáticos de la empresa LSMtron⁵

En la figura 1.5 se muestran supercondensadores comerciales de la empresa Maxwell con forma cilíndrica (parte central e inferior izquierda) y con forma prismática (derecha). Todos estos supercondensadores trabajan entre 0 y 2.5 V. Además también se muestran dos módulos (parte superior) que están formados por asociación de varios supercondensadores cilíndricos. Estos módulos tienen un voltaje y capacidad muy superiores a los de los dispositivos por separado.



Figura 1.5. Supercondensadores y módulos comerciales de la empresa Maxwell⁶.

Además de estos supercondensadores, las últimas investigaciones y desarrollo tecnológico están dirigidas a la obtención de supercondensadores flexibles, o de pequeño tamaño, con elevada energía para dispositivos conocidos como *wearables*⁷. Estos dispositivos se utilizan en multitud de aplicaciones que van desde relojes y dispositivos flexibles a aplicaciones biomédicas como marcapasos o sensores bioquímicos.

1.3.1. TIPOS DE SUPERCONDENSADORES.

Los supercondensadores se pueden clasificar en dos grandes grupos: Supercondensadores de doble capa y Supercondensadores pseudocapacitivos.

Supercondensadores de doble capa (EDLCs: *Electrical Double Layer Capacitors*)

En este tipo de supercondensador la energía se almacena a través de la formación de una doble capa en la interfase electrolito/electrodo. Los iones del electrolito se adsorben electrostática y reversiblemente (electroadsorción) sobre la superficie del material de electrodo. Los aniones del electrolito se electroadsorben en la superficie del electrodo cargado positivamente y los cationes del electrolito se electroadsorben en la superficie del electrodo cargado negativamente (Figura 1.6 (a, b)).

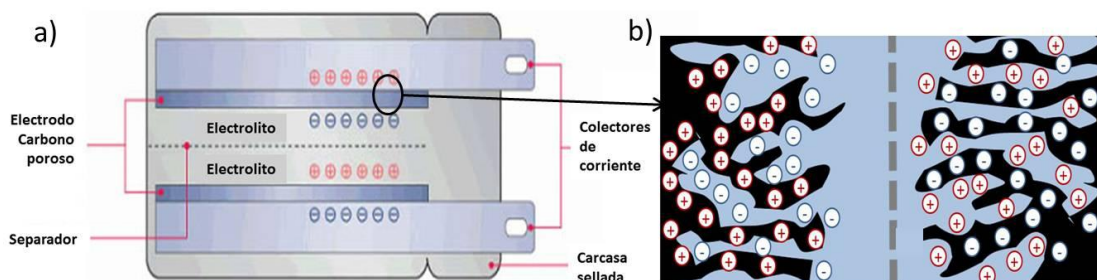


Figura 1.6.a) Esquema de un supercondensador de doble capa y la distribución de cargas. b) Detalle de la formación de la doble capa electroquímica entre la superficie porosa de un carbón activado y el electrolito.

Por tanto, el supercondensador está constituido por dos condensadores en serie, cada uno de ellos formándose en la interfase electrolito/electrodo, como muestra la figura 1.6.a. Si a la capacidad de estos dos condensadores los denominamos C_1 y C_2 , la capacidad del supercondensador, C , será:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (1.1)$$

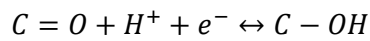
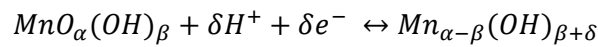
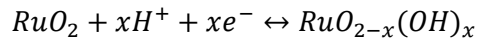
Según el modelo de Helmholtz⁸, esta doble capa electroquímica puede ser analizada como un condensador plano (ecuación 1.2), en donde las capacidades C_1 y C_2 son proporcionales al área de la doble capa e inversamente proporcionales a la distancia entre las cargas de la doble capa. En relación a las áreas, materiales porosos con grandes superficies específicas (por ej. de 1000 m²/g), permiten conseguir áreas para la formación de la doble capa muy extensas y por tanto altos valores de las capacidades C_1 y C_2 . Con respecto a la distancia entre las cargas positivas y negativas, esta distancia está condicionada por el tamaño de los iones del electrolito dentro de los poros del electrodo. Esta distancia es muy pequeña, del orden de 1 nm o inferior, lo que también contribuye a conseguir valores muy altos de las capacidades C_1 y C_2 . Altos valores de C_1 y C_2 conducen a altos valores de C , la capacidad del supercondensador:

$$C = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \frac{S}{d} \quad (1.2)$$

Donde ε_0 es la permitividad eléctrica en vacío, ε la constante dieléctrica del electrolito, d el espesor de la doble capa y S la superficie total de la interfase. Este mecanismo de doble capa se ha encontrado en materiales de carbono con extensas áreas superficiales, por ejemplo en carbonos activados, aerogeles, grafeno, nanofibras de carbono, etc.

Supercondensadores pseudocapacitivos

En el caso de los pseudocondensadores la energía se almacena mediante reacciones reversibles de óxido-reducción (redox), que involucran la transferencia de electrones asociados a cambios reversibles en el estado de oxidación de alguno de los átomos o moléculas que constituyen el material activo de electrodo. Estas reacciones redox de tipos faradaico determinan la acumulación de carga eléctrica de forma similar a como se produce en una batería. Pero mientras que en una batería las reacciones redox ocurren a un potencial definido, en el mecanismo pseudocapacitivo las reacciones redox ocurren en un amplio rango de potencial. Esto parece estar asociado con el hecho de que los electrodos involucrados son materiales amorfos y por tanto con una importante heterogeneidad de sitios cristalográficos en los que están los átomos que se oxidan/reducen. A modo de ejemplo, se muestran las reacciones redox de dos óxidos ($RuO_2 \cdot xH_2O$ y $MnO_2 \cdot xH_2O$)^{9,10,11,12} y de un material de carbono funcionalizado con grupos oxigenados tipo cetona o quinona en su superficie externa¹³:



Las capacidades asociadas a un mecanismo pseudocapacitivo pueden ser hasta 10 veces superiores a las capacidades debidas a un mecanismo de doble capa.

1.3.2. TIPOS DE ELECTROLITOS.

Un electrolito adecuado debe presentar una alta estabilidad química, elevada conductividad iónica y baja volatilidad. El electrolito condiciona la capacidad y el voltaje de trabajo del dispositivo y también la resistencia del dispositivo (normalmente denominada ESR, del inglés *Equivalent Series Resistance*). Por tanto, la elección del electrolito es uno de los factores que determinan la energía del dispositivo $W = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2$ (donde W es la energía, C la capacidad y V el voltaje de trabajo) y la potencia $P = W/\tau$ ó $P = W/t_d$ (siendo $\tau = ESR \cdot C$ y t_d el tiempo de descarga)

Los electrolitos que se utilizan en supercondensadores se pueden clasificar en tres tipos: acuosos, electrolitos orgánicos y electrolitos de tipo líquido iónico, cuyas características se detallan a continuación.

Electrolitos acuosos

Los electrolitos acuosos (ácidos, bases o sales disueltas en agua) tienen una conductividad iónica alta, del orden de 1 S/cm. Estos electrolitos permiten obtener altos valores de capacidad, lo que parece estar relacionado con el pequeño tamaño de los iones hidratados en relación al tamaño de poro del electrodo (mecanismo de doble capa) y también con la presencia de un mecanismo pseudocapacitivo en el que se dan las reacciones redox comentadas anteriormente. La principal desventaja de los electrolitos acuosos es su reducido voltaje de trabajo, en torno a 1 V¹⁴. Por encima de 1.23 V ocurre la electrolisis del agua. Solamente en algunos casos particulares, el voltaje de trabajo puede aumentar hasta 1.5 V (sobrepotencial). Los electrolitos acuosos utilizados más habitualmente son el ácido sulfúrico, (H₂SO₄), el hidróxido potásico (KOH) y el sulfato sódico (Na₂SO₄). Los electrolitos acuosos son más baratos que otras opciones como los electrolitos orgánicos y los líquidos iónicos.

Electrolitos orgánicos

Los electrolitos orgánicos están compuestos de sales orgánicas, como por ejemplo tetrafluoroborato de tetraetilamonio, disueltos en un disolvente orgánico, como por ejemplo acetonitrilo (ACN) o propilencarbonato (PC)¹⁵. La conductividad iónica es del orden de 0.1 S/cm, inferior a la de los electrolitos acuosos¹⁶. Estos electrolitos pueden alcanzar un voltaje de trabajo de 2.5-2.7 V, lo que representa una ventaja para aumentar la densidad de energía. La capacidad es debida a un mecanismo de doble capa únicamente y los valores de capacidad específica son generalmente inferiores a los obtenidos con un electrolito acuoso. Los electrolitos orgánicos son los electrolitos más empleados por las casas comerciales para la fabricación de supercondensadores con electrodos de carbono. Tanto la preparación del electrolito orgánico, como el montaje del supercondensador deben hacerse en atmósfera libre de agua, pues un contenido de agua superior a 3-5 ppm descompone el electrolito.

Electrolitos tipo líquido iónico

Los líquidos iónicos (ILs, del inglés *Ionic Liquids*) son sales orgánicas que están fundidas a temperatura ambiente. Se componen generalmente de iones voluminosos y asimétricos con un alto grado de cargas deslocalizadas. No tienen por tanto, un disolvente al contrario de los electrolitos acuosos y orgánicos¹⁷. La conductividad iónica es baja, del orden de 0.001 S/cm;

esta conductividad es incluso inferior a la de los electrolitos orgánicos. El voltaje de trabajo puede alcanzar 3.5 V, lo que es una importante ventaja desde el punto de vista de aumento de la densidad de energía. La capacidad en este caso se debe a un mecanismo de doble capa principalmente. Los valores de capacidad específica suelen ser menores que los que se obtienen con los electrolitos orgánicos y mucho menores que con los electrolitos acuosos. Son líquidos viscosos que necesitan ser calentados a temperaturas moderadas, 40-60 °C, para que funcionen correctamente. Al igual que sucede con los electrolitos orgánicos, tanto la preparación como el montaje requieren una atmósfera libre de agua. Por lo que resultan caros y aún no se utilizan en la fabricación de dispositivos a gran escala.

1.3.3. MATERIALES DE ELECTRODO.

Los materiales de electrodo se pueden clasificar en tres grandes grupos¹⁸:

- Materiales de carbono
- Polímeros conductores
- Óxidos metálicos

Materiales de carbono

Estos materiales suelen tener un área superficial elevada y una conductividad eléctrica del orden de 0.1 S/cm. El mecanismo dominante suele ser la formación de la doble capa. Este mecanismo proporciona capacidades específicas en el intervalo 150-200 F/g. En algunos casos, sin embargo, la contribución pseudocapacitiva es tan importante como la contribución de doble capa y se han obtenido capacidades específicas totales en el intervalo 250-300 F/g. La contribución pseudocapacitiva está asociada a reacciones reversibles redox con grupos oxigenados y/o nitrogenados del material de carbono^{19,20,21}. En la figura 1.6 se muestran varios grupos oxigenados y nitrogenados que pueden aparecer en la superficie del material de carbono. Los grupos oxigenados se forman de manera natural en los extremos de las capas de carbono. Los grupos nitrogenados, sin embargo, se incorporan al material de carbono mediante reacciones con reactivos específicos.

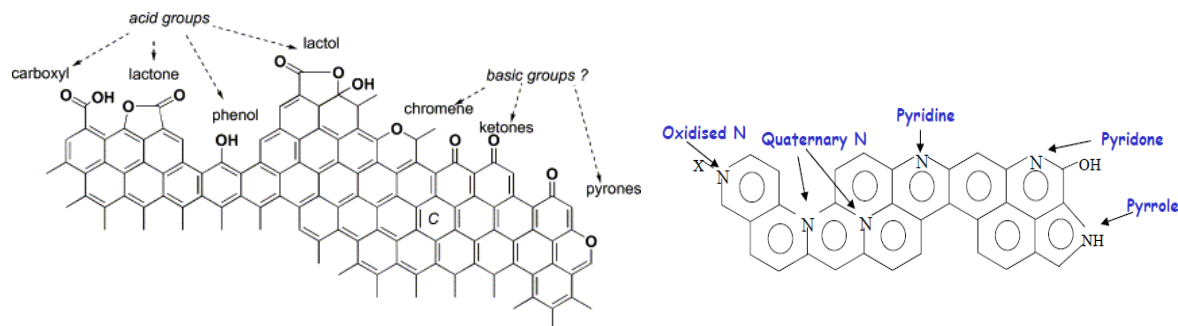


Figura 1.6 Grupos funcionales oxigenados y nitrogenados en la superficie de los materiales de carbono.

Polímeros conductores

Estos materiales, también amorfos, proporcionan una capacidad que está dominada por procesos pseudocapacitivos, es decir por reacciones redox en un amplio intervalo de voltaje. Estos materiales son conductores y tienen una conductividad eléctrica del orden de 10-50 S/cm, derivada de la deslocalización de los electrones en la cadena polimérica. Son materiales flexibles que se adhieren con facilidad a los colectores de corriente del supercondensador. La principal desventaja de estos materiales es que se degradan mucho con el ciclado²². Los polímeros más habituales empleados como electrodos en supercondensadores son: polianilina²³ (PANI), polipirrol (PPy)²⁴ y politiofeno (PTh)^{25,26}.

Óxidos metálicos

Los materiales de electrodos preparados con óxidos metálicos presentan una capacidad debida principalmente a la contribución pseudocapacitiva. Los óxidos presentan áreas superficiales reducidas, lo que hace que la capacidad aportada por la formación de la doble capa sea muy baja comparada con materiales con áreas superficiales mayores como los materiales de carbono. Para poder ser empleados como electrodos de supercondensadores los óxidos metálicos deben tener buena conductividad electrónica, tener baja ordenación cristalina y estar formados por metales con distintos estados de oxidación, que por su configuración electrónica y naturaleza química sean capaces de producir reacciones redox reversibles en un amplio rango de voltaje.

Dos aspectos que condicionan la capacidad del óxido son el tamaño de partícula y la cristalinidad²⁷. Al aumentar el tamaño de partícula, solamente la parte más externa que está en contacto con el electrolito es activa y, en consecuencia, la capacidad específica del óxido disminuye. En relación a la cristalinidad, los óxidos suelen ser amorfos, presentando una heterogeneidad de sitios cristalográficos que hace que las reacciones de oxidación/reducción

se produzcan en un amplio intervalo de voltaje (respuesta capacitiva). Además, los óxidos amorfos suelen tener una estructura abierta al encontrarse hidratados, es decir son oxi-hidróxidos en los que la presencia de agua y de grupos hidroxilo favorece la difusión de los iones involucrados en las reacciones de inserción/extracción en el electrodo, reacciones que están asociadas con la reducción/oxidación del electrodo.

De todos los óxidos conocidos, el que tiene mejor comportamiento electroquímico como electrodo es el óxido de rutenio ($\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Tiene una ventana de trabajo amplia (1.1 V), una capacidad específica alta (700-1100 F/g) en función de la síntesis empleada y una ciclabilidad elevada (>100 000 ciclos de carga/descarga)^{28,29,30,31}. La principal desventaja del óxido de rutenio es que es un óxido caro y hasta ahora solamente se ha utilizado en supercondensadores con aplicaciones muy específicas. Como alternativa más económica a ese óxido se han estudiado otros óxidos, como el óxido de manganeso, de estaño, de cobalto, de vanadio... Alguno de estos óxidos, por ejemplo el óxido de Mn, tiene una capacidad teórica elevada (aprox. 1300 F/g)^{32,33}. Sin embargo, su conductividad eléctrica es baja (10^{-6} - 10^{-5} S/cm) y su comportamiento en ciclado está limitado porque el óxido se deteriora progresivamente.

Comparativa de los materiales de electrodo

En la figura 1.7 se comparan las capacidades específicas de los tres grupos de materiales de electrodo: materiales de carbono, polímeros y óxidos; además hay un cuarto grupo de materiales de electrodo basados en óxido de rutenio, que se ha separado del grupo de los demás óxidos. Se observa que las capacidades específicas de los materiales de carbono alcanzan valores parecidos a las capacidades específicas de los polímeros (hasta aprox. 350 F/g). Las capacidades específicas de los óxidos metálicos alcanzan valores superiores (hasta 600-800 F/g). Los óxidos de rutenio y los electrodos basados en este óxido son lo que tienen mayores valores de capacidad (hasta 700-1100 F/g). Sin embargo, este óxido tiene la desventaja ya comentada de su elevado precio.

A mi familia

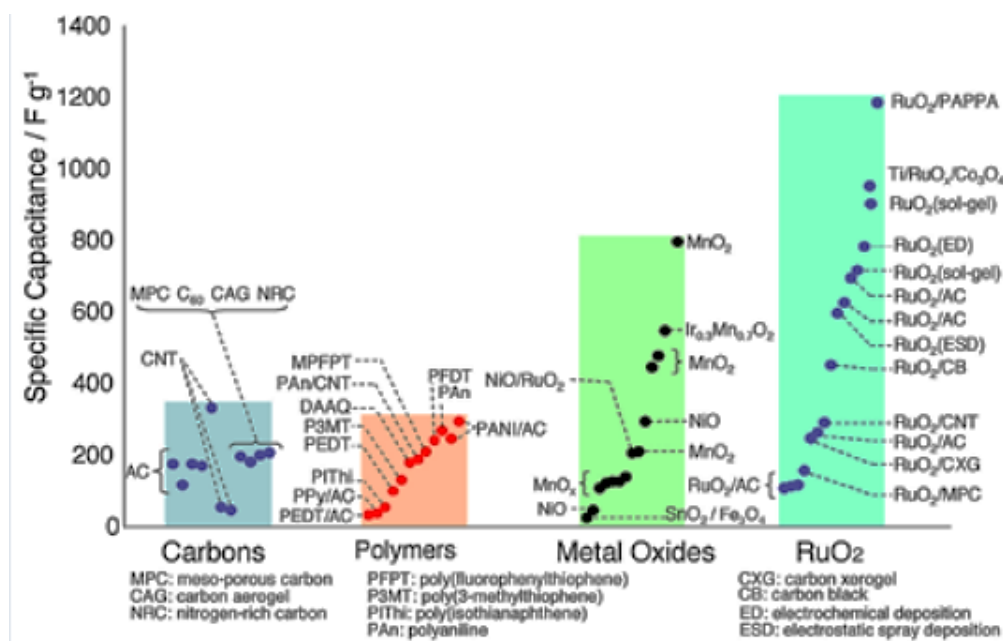


Figura 1.7 Valores de capacidad específicas para los distintos tipos de materiales de electrodo comentados²².

1.4. OBJETIVOS DE LA TESIS.

Debido a que la principal desventaja de los supercondensadores es su baja densidad de energía, el objetivo de este trabajo se ha centrado en el diseño y obtención de nuevos materiales de electrodo con mejores propiedades con altas capacidades específicas. Además, se ha pretendido que esos materiales mantengan esa alta capacidad específica al aumentar la corriente (es decir, alta densidad de potencia) y una alta capacidad específica con el ciclado (es decir una larga vida con el número de ciclos de carga/descarga).

Como material de soporte se ha elegido una tela de carbono flexible y con alta conductividad eléctrica, lo cual nos ha permitido preparar óxidos por electrodeposición en un procedimiento sencillo, en una sola etapa y con los parámetros de la síntesis muy bien controlados. Al depositar dichos óxidos se ha pretendido aumentar la capacidad específica de la tela de carbono mediante la presencia de los diferentes óxidos y estudiar la sinergia que pudiera aparecer al depositar diferentes óxidos sobre la tela de carbono. Los electrodos preparados por este método de preparación presenta la ventaja de no necesitar un procesamiento adicional, sino que puedan ser utilizados tal y como han sido preparados en un supercondensador real.

Por otra parte, los materiales de electrodo preparados han condicionado la elección del electrolito. La presencia de óxidos metálicos junto a la tela de carbono hace necesaria la elección de un electrolito acuoso adecuado, compatible con mecanismos de almacenamiento de energía de doble capa y pseudocapacitivo.

Concretamente, en este trabajo se han abordado los siguientes objetivos:

- i. Caracterización de la tela de carbono utilizada como sustrato o soporte. Se ha estudiado la morfología, porosidad y química superficial.
- ii. Comportamiento electroquímico como electrodo de la tela de carbono en varios electrolitos acuosos. Se ha estudiado la capacidad específica y el voltaje de trabajo en presencia de un electrolito ácido (H_2SO_4), dos electrolitos neutros (Na_2SO_4 y K_2SO_4) y un electrolito básico (NaOH y KOH).
- iii. Electrodeposición de los óxidos metálicos de manganeso y de cobalto por un procedimiento potenciodinámico. Se ha ensayado la electrodeposición simultánea (es decir, de los dos óxidos en el mismo proceso) y la electrodeposición secuencial (primero un óxido y después el otro). Se han utilizado dos precursores de los óxidos (sulfatos y acetil acetonatos de los metales Mn y Co) y se ha estudiado como la elección del precursor afecta a los electrodos preparados.
- iv. Caracterización de los electrodos preparados. La caracterización estructural y morfológica nos ha permitido conocer cómo se depositan los óxidos sobre la tela de carbono (tamaño de las partículas o agregados de los óxidos y distribución de los óxidos sobre la tela de carbono). Los electrodos preparados, han sido caracterizados electroquímicamente para entender su comportamiento en un supercondensador real. Esto nos ha permitido conocer cuál es el voltaje de trabajo de los electrodos, la capacidad específica de los electrodos, la contribución de cada óxido a la capacidad del electrodo, la retención de capacidad de los electrodos con la corriente y la retención con el ciclado. Estos resultados se discuten en relación al precursor utilizado (sulfato o acetilacetionato) y al procedimiento de electrodeposición elegido (simultáneo o secuencial).

-
- ¹ “La Energía en España” (2013). Ministerio de Industria, Energía y Turismo - Secretaría de estado y energía.
- ² P. Simon, Y. Gogotsi, *Materials for electrochemical capacitors*, Nature Materials 7 (2008) 845.
- ³ US patent 2800616 “Low voltage electrolytic capacitor”.
- ⁴ John R. Miller, Andrew F. Burke, *Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications*. The Electrochemical Society Interface (2008) 53.
- ⁵ www.ultracapacitor.co.kr/ultracapacitor
- ⁶ www.maxwell.com
- ⁷ L. Liu, Y. Yu, C. Yan, K. Li, Z. Zheng. , *Wearable energy-dense and power-dense supercapacitor yarns enabled by scalable graphene-metallic textile composite electrodes*. Nature Communications (2015) 1.
- ⁸ Helmholtz H.: *Studien über electrische Grenzschichten*, Ann. Phys. (Leipzig), 243 (1879) 337.
- ⁹ S. C. Pang, M. A. Anderson and T. W. Chapman, *Novel Electrode Materials for Thin-Film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol-Gel-Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide*, J. Electrochem.Soc. , 147 (2000), 444.
- ¹⁰ M. Toupin, T. Brousse and D. Belanger, *Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor*, Chem. Mater., 16 (2004) 3184.
- ¹¹ H. Lee and J. Goodenough, *Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte*, J. Solid State Chem., 144 (1999), 220.
- ¹² M. S. Hong , S. H. Lee , S. W. Kim , *Use of KCl Aqueous Electrolyte for 2 V Manganese Oxide/Activated Carbon Hybrid Capacitor*, Electrochem. Solid-State Lett., 5 (2002) A227.
- ¹³ Radovic L R. *Chemistry and Physics of Carbon*, chapter 3 vol. 27. New york: Marcel Dekker. 2001.
- ¹⁴ V. Ruiz, C. Blanco, E. Raymundo-Piñero, V. Khomenko, F. Béguin, R. Santamaría , *Effects of thermal treatment of activated carbon on the electrochemical behaviour in supercapacitors*, Electrochim. Acta, 52 (2007) 4969.
- ¹⁵ M. Arulepp , L. Permann , J. Leis , A. Perkson , K. Rumma , A. Jänes , E. Lust , *Influence of the solvent properties on the characteristics of a double layer capacitor*, J. Power Sources 133 (2004) 320.
- ¹⁶ A. Burke , *Ultracapacitors: why, how, and where is the technology*, J. Power Sources, 91 (2000) 37.

-
- ¹⁷ A. Brandt, S. Pohlmann, A. Varzi, A. Balducci, S. Passerini., *Ionic liquids in supercapacitors* MRS BULLETIN 2013, Materials Research Society ,V 38 (2013) 554.
- ¹⁸ B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Academic/ Plenum Press, New York, 1999.
- ¹⁹ E. Raymundo-Piñero , M. Cadek , F. Béguin , *Tuning Carbon Materials for Supercapacitors by Direct Pyrolysis of Seaweeds*, Adv. Funct. Mater., 19 (2009) 1032.
- ²⁰ E. Frackowiak , G. Lota , J. Machnikowski , C. Vix-Guterl , F. Béguin , *Optimisation of supercapacitors using carbons with controlled nanotexture and nitrogen content*, Electrochim. Acta, 51 (2006) 2209.
- ²¹ D. Hulicova-Jurcakova , M. Kodama , S. Shiraishi , H. Hatori , Z. H. Zhu , G. Q. Lu , *Nitrogen-Enriched Nonporous Carbon Electrodes with Extraordinary Supercapacitance* Adv. Funct. Mater., 19 (2009) 1800.
- ²² K. Naoi, M. Morita., *New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors*, Electrochem. Soc. Interface, 17 (2008) 44.
- ²³ K. S. Ryu, K. M. Kim, N.-G. Park, Y. J. Park and S. H. Chang, *Power Sources Using Polyaniline Doped with Nucleophilic Dopant as Electrode* , J. Power Sources, 103 (2002) 305.
- ²⁴ A. Clemente, S. Panero, E. Spila and B. Scrosati, *Solid-state, polymer-based, redox capacitors* Solid State Ionics, 85 (1996) 273.
- ²⁵ A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin and J.-F. Fauvarque, *Polythiophene-based supercapacitors* J. Power Sources, 80 (1999) 142.
- ²⁶ C. Arbizzani, M. Mastragostino and F. Soavi, *New Trends in Electrochemical Supercapacitors*, J. Power Sources, 100 (2001) 164.
- ²⁷ León-Reyes, Á, Epifani, M, Chávez-Capilla, T., Palmal, J., Díaz, R, *Different Mechanisms of Electrochemical Energy Storage in Magnetite Nanoparticles*, Int. J. Electrochem. Sci., 9 (2014) 3837.
- ²⁸ I. H. Kim and K. B. Kim, *Electrochemical Characterization of Hydrous Ruthenium Oxide Thin-Film Electrodes for Electrochemical Capacitor Applications*, J. Electrochem. Soc., 153 (2006) A383.
- ²⁹ Q. X. Jia, S. G. Song, X. D. Wu, J. H. Cho, S. R. Foltyn, A. T. Findikoglu and J. L. Smith, *Epitaxial growth highly conductive RuO₂ thin films on Si*, Appl. Phys. Lett., 68 (1996) 1069.
- ³⁰ K. Sakiyama, S. Onishi, K. Ishihara, K. Orita, T. Kajiyama, N. Hosoda and T. Hara, *Deposition and Properties of Reactively Sputtered Ruthenium Dioxide Films*, J. Electrochem. Soc., 1993, 140, 834.

³¹ Pico, F., Ibáñez, J., Lillo-Rodenas, M. A., Linares-Solano, A., Rojas, R. M., Amarilla, J. M., Rojo, J. M., *Understanding RuO₂·xH₂O/carbon nanofibre composites as supercapacitor electrodes*, J. Power Sources, 176 (2008) 417.

³² J. K. Chang, M. T. Lee and W. T. Tsai, *In situ Mn K-edge X-ray absorption spectroscopic studies of anodically deposited manganese oxide with relevance to supercapacitor applications*, J. Power Sources, 166 (2007) 590.

³³ S. Devaraj and N. Munichandraiah, *High Capacitance of Electrodeposited MnO₂ by the Effect of a Surface-Active Agent*, Electrochem. Solid-State Lett., 8 (2005) A373.

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1. ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICO.

2.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La técnica de difracción de rayos X en polvo (DRX) se utiliza comúnmente para determinar la composición, cristalinidad, pureza y el grado de orden de las muestras. Cuando los rayos X, con una longitud de onda λ determinada inciden sobre planos de átomos paralelos de índices de Miller (hkl), aquellos son difractados a un ángulo θ . Las ondas difractadas interfieren de manera constructiva si la diferencia entre planos de átomos es un número entero de veces la longitud de onda de los rayos X empleados, $n\lambda$, donde n es un número entero. La diferencia del recorrido de las dos ondas es $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$ donde d_{hkl} es la distancia entre los dos planos de la familia con índices de Miller (hkl). Con lo que tenemos:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

La ecuación (2.1) es conocida como ecuación de Bragg y es la condición necesaria que debe cumplirse para obtener un máximo de intensidad difractada. Cuando se representa la intensidad de la radiación que llega al detector frente al ángulo θ , aparece un pico de difracción en el cual se cumple la ecuación de Bragg. Con la difracción de rayos X podemos obtener información de dos tipos: por una parte, la geometría de las direcciones de difracción, que está condicionada únicamente por el tamaño y simetría de la celdilla unidad del cristal.

Los experimentos de difracción de rayos X se han llevado a cabo en un equipo Bruker D8 Advance, controlados por un software DIFFRACT^{PLUS} con radiación $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ del Cu ($\lambda = 1.5418$ Å) en configuración Bragg-Bretano. El equipo cuenta con un detector discriminador de energías rápido (lynxeye). La muestra adecuadamente depositada en un portamuestras de vidrio, se sitúa en el eje de un goniómetro, provisto de un detector de centelleo. Un filtro de níquel permite la completa eliminación de la radiación K_{β} del Cu.

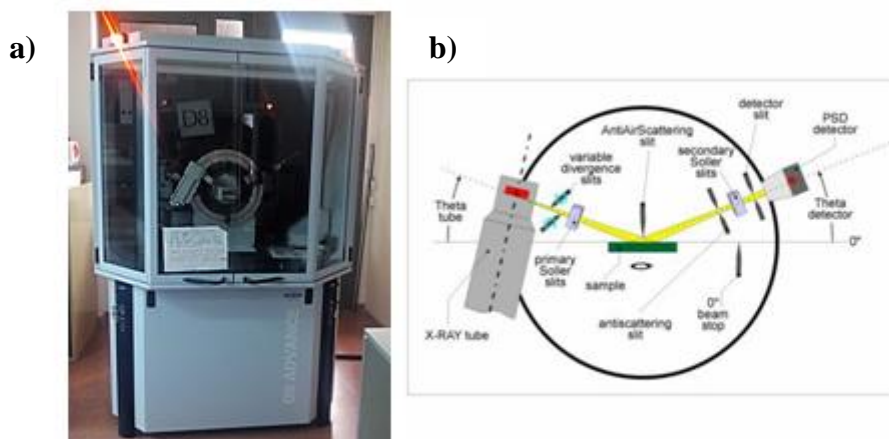


Figura 2.1. a) Difractómetro de rayos X, modelo Bruker D8 Advance b) Esquema del difractómetro.

La Figura 2.1 muestra una imagen del equipo Bruker D8 Advance utilizado así como un esquema del difractómetro utilizado. El colimador consiste en dos sistemas de rendijas antes de la muestra y dos después. Los difractogramas fueron registrados en un intervalo de 2θ comprendido entre 10° y 70° , obteniendo valores de la intensidad en pasos de 0.04° y con una duración de 1 segundo en cada paso.

2.1.2. MICROSPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscope*) nos ha permitido realizar un estudio microestructural sobre la forma y el tamaño de los materiales de electrodo preparados en este trabajo. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6500 F. Las imágenes fueron obtenidas en modo de electrones secundarios. El microscopio también tiene un detector de electrones retrodispersados (EDS, *Energy dispersive X-ray spectrometer*) que nos ha permitido conocer el contenido relativo de los componentes de las muestras preparadas, tanto para la tela de carbono como los óxidos depositados sobre ella.



Figura 2.2 Microscopio de barrido (SEM), modelo JEOL JSM 6500 F.

2.2. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL.

La caracterización textural de las telas de carbono nos ha permitido determinar el área superficial, así como del tamaño de los poros que hay en dicha superficie. Se utilizaron dos técnicas independientes pero complementarias: adsorción física de N_2 y calorimetría de inmersión. A partir de ellas se ha podido determinar diversos parámetros texturales, tales como el volumen total de poros, la superficie específica, el volumen de microporos, el tamaño medio de los microporos, la distribución de tamaños de poro, etc.

2.2.1. ADSORCIÓN FÍSICA DE N_2 .

La adsorción física de N_2 a 77 K se realizó en un sistema volumétrico automático *Micromeritics ASAP 2010*. Antes de realizar la isoterma, las muestras fueron secadas a 100 °C en estufa durante 2 horas y, posteriormente desgasificadas a 250 °C durante 16 horas a alto vacío ($1 \cdot 10^{-4}$ Torr).

El experimento consistió en la determinación del volumen adsorbido por la muestra a distintas presiones relativas, obteniéndose la correspondiente isoterma de adsorción. Para determinar las características texturales se analizó las isotermas de adsorción aplicando varios métodos que se detallan a continuación:

Ecuación de Dubinin-Radushkevich

La adsorción física de gases o vapores en materiales microporosos de carbono está descrita por la ecuación de Dubinin-Radushkevich (D-R) ^{1,2}:

$$W = W_0 e^{\left[-\left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right]} \quad (2.2)$$

donde W ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) es el volumen adsorbido a la temperatura T (K) y presión relativa p/p_0 , W_0 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) es el volumen total de microporos accesible al adsorbato, E_0 (kJ mol^{-1}) es la denominada energía característica, A es una constante igual a $RT \ln(p_0/p)$ y β , coeficiente de afinidad, es un factor de escala característico de cada adsorbato ($\beta_{N_2} = 0.33$).

La representación de $\ln W$ frente a $(A/\beta)^2$ es una línea recta cuya intersección con el eje de ordenadas proporciona el volumen de microporos (W_0) y a partir de la pendiente se obtiene el valor de la energía característica (E_0). Si la representación es una recta, esto indica que la adsorción obedece al mecanismo de TVFM (llenado de volumen de microporos). Este mecanismo se basa en que el llenado tiene lugar progresivamente, desde los poros más pequeños a los más grandes, hasta que toda la superficie microporosa esté llena cuando $\ln(p/p_0)$ sea igual a 0. Una desviación positiva de la linealidad a altos valores de presiones parciales indica la presencia de supermicroporos ($L_0 > 1.2$ nm) o mesoporos (2-50 nm), mientras que una desviación negativa a bajas presiones parciales muestra que hay problemas difusionales.

Es posible estimar el tamaño medio de los microporos a través de la ecuación 2.3 ^{1,2}:

$$L_0 \text{ (nm)} = \frac{10.8}{E_0 (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 11.4} \quad (2.3)$$

Considerando que los microporos tienen forma de rendija (slit-shaped), el área superficial microporosa (S_{mi}) está determinada por la siguiente relación

$$S_{mi} (\text{m}^2 \text{g}^{-1}) = \frac{2000 W_0 (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})}{L_0 (\text{nm})} \quad (2.4)$$

En resumen, el análisis D-R permite determinar:

- i) Volumen de microporos (W_0),
- ii) Tamaño medio de los microporos (L_0)
- iii) Área superficial específica debida a las paredes de los microporos (S_{mi})

Método de comparación

La isoterma de adsorción de N_2 también fue analizada mediante la comparación con la isoterma de un material de carbono no poroso utilizado como referencia (determinada a la misma temperatura). En este caso se utilizó como referencia *Vulcan-3G* con una superficie específica de $82 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. La curva de comparación se obtiene representando el volumen adsorbido por la muestra a estudiar (eje Y) frente al volumen adsorbido por el material no poroso (eje X) a la misma presión relativa. Si no existe condensación capilar ni llenado de los microporos en la muestra (material no poroso), la representación será una línea recta que pasa a través del origen. A partir del producto de su pendiente y de la superficie específica del material de referencia se obtiene la superficie específica de la muestra estudiada.

En la Figura 2.3 se muestra una gráfica de un material de carbono. *Kaneko y col.*^{4,5}, indicaron que el área superficial total del material estudiado (S_{comp}), viene dada por la pendiente del tramo inicial (I), mientras que la pendiente del tramo final (II) permite calcular la denominada superficie externa (no microporosa, S_{ext}) y su ordenada en el origen corresponde al volumen total de poros.

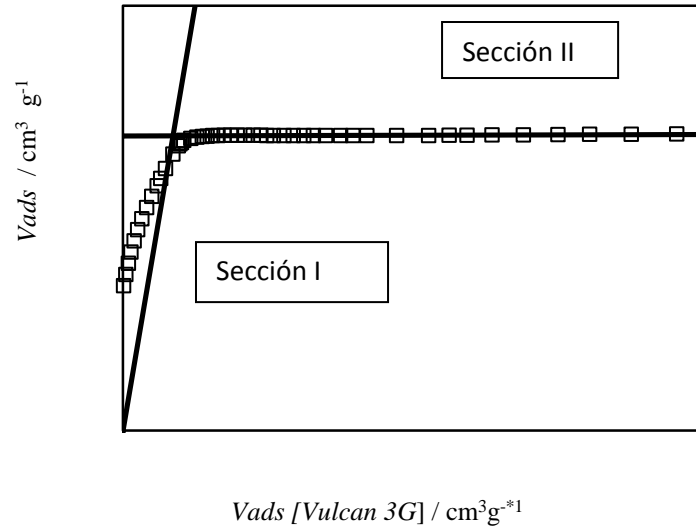


Figura 2.3. Ejemplo de representación de comparación.

Teoría BET

El método más ampliamente utilizado para determinar el área superficial de un material es el propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (método BET) ¹. De acuerdo con este análisis la isoterma de adsorción $n^a = f(p/p_0)_{T, \text{ gas, sólido}}$ se linealiza según:

$$\frac{1}{n^a} (1 - X) = \frac{1}{n_m^a} + \left[\left(\frac{1}{n_m^a C} \right) \left(\frac{1 - X}{X} \right) \right] \quad (2.5)$$

Donde X corresponde al valor de presión relativa p/p_0 , n^a es la cantidad de gas adsorbida a presión p , n_m^a es la capacidad de la monocapa, y C es un valor relacionado con el calor de adsorción de la primera capa adsorbida.

A partir de la pendiente y de la ordenada en el origen de la recta resultante, se obtienen los valores de n_m^a y C .

Esta teoría se basa en la estimación del área específica de un sólido, a partir de la capacidad de la monocapa, y de la superficie que ocupa una molécula de adsorbato, siguiendo la ecuación:

$$S = n_m^a \cdot \sigma \cdot N_{Av} \quad (2.6)$$

Siendo σ el área ocupada por una molécula de adsorbato (0.162 nm^2 para la molécula de N_2 a -196°C) y N_A el número de Avogadro.

Distintos estudios han mostrado que, en ocasiones, el modelo conduce a valores erróneos de superficie específica para materiales de carbono cuya tamaño medio de microporo no se encuentre en el intervalo 0.8-1 nm. En realidad la superficie obtenida por este método, $S_{(\text{BET})}$, es una “superficie aparente” que se obtiene al transformar el volumen adsorbido en una superficie³.

2.2.2. CALORIMETRÍA DE INMERSIÓN.

Mediante calorimetría de inmersión y utilizando como líquido de inmersión una disolución acuosa de fenol (0.4M), se ha determinado el valor de superficie específica total S_{phenol} . Este método se basa en el hecho de que el proceso de adsorción de fenol de disoluciones acuosas diluidas se limita al recubrimiento con una monocapa de la superficie externa y de las paredes de los microporos del material de carbono y no se corresponda con el llenado del volumen de los microporos⁶:

$$S_{\text{total}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1}) = \frac{\Delta_i H_{\text{fenol}} (\text{Jg}^{-1})}{-h_i (\text{Jm}^{-2})} \quad (2.7)$$

En este caso, el valor de la entalpía específica, $-h_i$, es 0.110 Jm^{-2} , y equivale a una monocapa ya conocida de fenol de aproximadamente 0.45 nm, sobre el carbono. El valor de superficie específica total así obtenido se ha comparado con los valores de superficie específica derivados del análisis de la isoterma de adsorción de N_2 por los métodos mencionados.

2.3. ESTUDIO DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL DEL MATERIAL.

2.3.1. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X (XPS).

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, del inglés *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) nos permite obtener información sobre los elementos presentes en la superficie de un material, así como el estado de oxidación de los mismos y la cantidad de cada elemento en sus diferentes estados. Igualmente permite obtener información del espesor y homogeneidad de la capa analizada.

En XPS se analiza la fotoemisión de electrones de niveles internos producida por la incidencia de fotones de rayos-X. En un espectro de XPS se representa la intensidad de pico (expresado en número de cuentas) frente a la energía a la que se emite el electrón. La espectroscopia XPS se basa en el efecto fotoeléctrico⁷. La energía cinética (E_K) con la que se desprende el electrón depende de la energía de rayos X empleada. La energía de enlace (E_B) es el parámetro que permite identificar el elemento⁸. La relación de los parámetros se expresa en la siguiente ecuación:

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad (2.8)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_K la energía cinética y W la función de trabajo del equipo. Estos valores pueden ser cuantificados por el equipo permitiendo determinar la energía de enlace, *binding energy*. En la figura 2.4 se muestra el esquema del proceso producido por XPS.

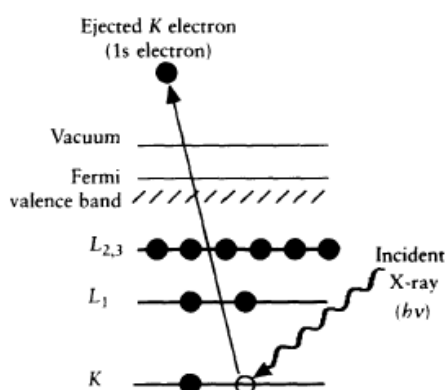


Figura 2.4 Esquema del proceso de fotoionización de un átomo por XPS en el que se desprende un electrón 1s.

El espectro obtenido reproduce la estructura electrónica de un elemento, los electrones con una energía de enlace menor que la energía del fotón aparecen en este espectro. Los electrones que son excitados y escapan sin pérdida de energía forman los picos característicos del espectro, mientras los que sufren pérdida de energía conforman la línea de base “background” del espectro. Para una medición adecuada de XPS se requieren condiciones de ultra-alto vacío debido a que a presiones mayores, la tasa de adsorción de contaminantes sobre la muestra puede ser de varias monocapas atómicas por segundo, impidiendo la medición de la superficie que realmente se quiere analizar.

En nuestro caso los espectros XPS se registraron usando un equipo espectrofotómetro Fisons MT500 equipado con un analizador de electrones semiesférico (CLAM2) empleando una fuente de rayos X de Mg operando a 300 W. Las muestras fueron pegadas sobre cintas conductoras y fijadas mecánicamente en la parte superior de dos discos planos en un manipulador XYZ situado en la cámara de análisis. La presión en el interior de la cámara se mantuvo por debajo de 10^{-8} Torr durante la adquisición de datos. En estas condiciones, la profundidad analizada fue de unos pocos nanómetros. El espectro fue recogido durante 20-90 minutos, en función de la intensidad del pico de energía a 20 eV, que son condiciones habituales de medida. Se estimaron las intensidades calculando el área de cada pico tras un suavizado, eliminación del background tipo S y realizando un ajuste a una curva mezcla de función Lorentziana y Gaussiana de proporciones variables. Para una asignación precisa de las energías de ligadura (BE, del inglés *binding energies*) para todos los espectros, se toma como referencia y el espectro de alta resolución del C_{1s} a una energía de ligadura de 285 eV⁹.

2.3.2. DESORCIÓN TÉRMICA PROGRAMADA (TPD).

Por medio de la técnica de desorción térmica programada (TPD, del inglés *Temperature Programmed Desorption*), nos permite determinar la concentración de grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie del material de carbono. La cantidad de estos grupos funcionales puede ser determinada a partir del contenido de los gases CO y CO₂ eliminados durante el experimento.

Para llevar a cabo el análisis por TPD se realiza un tratamiento térmico en presencia de un gas inerte, helio en nuestro caso. Cuando se produce el aumento de temperatura se generan gases de CO y CO₂ a diferentes temperaturas dependiendo de los grupos funcionales que tiene el material de carbono analizado.

Las muestras se analizaron en un equipo TGA (*SDT Q600, TA instruments*) acoplado con un espectrofotómetro de masas (*Thermostar GSD 300 T3, Balzers instruments*). Para llevar a cabo el análisis se introdujeron aproximadamente 15 mg de la muestra de carbono. Se aumentó la temperatura, desde temperatura ambiente, con una rampa a 10 K/min hasta 1223 K. Esta temperatura se mantuvo durante 30 minutos. Durante todo el proceso se hizo pasar sobre la muestra un flujo de helio constante de 100 ml/min.

2.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.

La análisis termogravimétrico (TGA, *Thermal Gravimetric Analysis*) es una medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Esta técnica permite estudiar la estabilidad térmica de la muestra y la variación de su peso con la temperatura. En el Análisis Térmico Diferencial (DTA, *Differential Thermal Analysis*) se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte) en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Es una técnica cualitativa que indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y si el proceso es endotérmico o exotérmico.

Las muestras fueron analizadas en un equipo de análisis simultáneo termogravimetría-calorimetría diferencial de barrido (TG-DSC) modelo SDT-Q600 (figura 2.5). Las condiciones de medida fueron desde temperatura ambiente hasta 850 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y en presencia de aire.



Figura 2.5. Equipo de análisis simultáneo de termogravimetría y calorimetría diferencial modelo SDT-Q600

2.5. ESPECTROSCOPÍA DE PLASMA ICP-OES.

Se realizó análisis químico por espectroscopía de emisión óptica con acoplamiento de plasma inductivo (ICP-OES, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*). El equipo utilizado para realizar los análisis ha sido un analizador Perkin Elmer Optima 3300 DV (Figura 2.6). Mediante el empleo de esta técnica es posible la determinación cuantitativa de la mayoría de los elementos de la Tabla Periódica hasta niveles de traza. Para realizar el análisis de las diferentes muestras se prepararon disoluciones de concentración adecuada. Durante el análisis una pequeña cantidad de disolución es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta un sistema nebulizador donde es transformada en aerosol a través de gas de Argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma que se genera al someter un flujo de gas a la acción de un campo magnético oscilante, inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados y, al volver a su estado fundamental, emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Dicha radiación pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación en función de su longitud onda. A continuación, un detector mide la intensidad de cada una de estas señales, relacionándolas con la concentración de cada elemento en la muestra por comparativa con una disolución patrón de los mismos elementos. En nuestro caso se ha utilizado la técnica de ICP para comprobar la presencia de iones en las disoluciones de electrodeposición y como varía la concentración en disolución.



Figura 2.6. Equipo de espectroscopia de plasma, modelo Perkin Elmer Optima 3300 DV.

2.6. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.

Debido a la configuración de nuestro material se ha llevado a cabo la caracterización eléctrica en dos puntas de nuestro material utilizando una celda de 2 electrodos. Para ello se realizaron medidas en corriente alterna por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) que nos ha permitido determinar la resistividad del material y a partir de ésta la conductividad del mismo.

$$\sigma = \frac{h}{R \cdot A}$$

Donde h es el espesor del material (cm), R es la resistividad (Ω) y A es el área geométrica (cm²)

2.7. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.

Las muestras preparadas en este trabajo fueron estudiadas electroquímicamente para evaluar su comportamiento como electrodos para supercondensadores. Para ello se utilizaron celdas de 2 y 3 electrodos de tipo Swagelock. Se utilizó un potenciostato AUTOLAB PGSTAT30 con módulo de impedancias (Figura 2.7) junto con los programas de software GPES, FRA y NOVA.



Figura 2.7. Imagen del potenciostato-galvanostato utilizado para las medidas electroquímicas, modelo AUTOLAB PGSTAT30 .

2.7.1. CELDAS ELECTROQUÍMICAS.

Celda de 2 electrodos

La celda de dos electrodos está formada por un cuerpo de teflón y dos cilindros de oro (de 13 mm de diámetro) que actúan como colectores de corriente. En el interior de la celda se colocan los dos electrodos (dos telas de carbono de 12 mm) que se separan por un papel comercial de fibra de vidrio Whatman 934 AH. Este papel es permeable frente a los iones del electrolito y actúa como aislante evitando el cortocircuito de la celda. La ventaja de la configuración de 2 electrodos es que permite estudiar el comportamiento de los electrodos en un supercondensador real a escala de laboratorio. En la figura 2.8 se muestra una imagen de la celda utilizada así como un esquema de los componentes en el interior de la celda.



Figura 2.8 .Imagen de la celda de dos electrodos (izquierda). Esquema del interior de la celda (derecha).

Celda de 3 electrodos

La celda electroquímica de tres electrodos se compone de un electrodo de trabajo, un contraelectrodo y un electrodo de referencia. En la figura 2.9 se muestra una fotografía de una de las celdas empleadas. El cuerpo de la celda es de teflón. La celda está abierta en la parte superior por la cual se introduce el electrodo de referencia y se añade el electrolito.

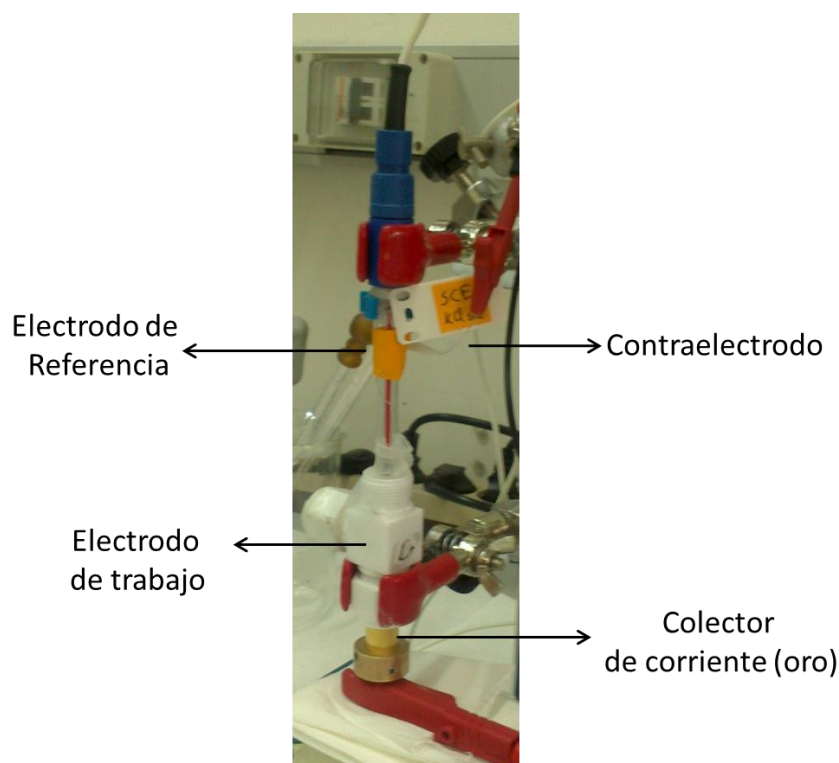


Figura 2.9 Imagen de la celda empleada para realizar las medidas en 3 electrodos.

En función del tipo de electrolito y las condiciones de medida se han empleado distintos electrodos de referencia: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ para electrolitos ácidos, Ag/AgCl para electrolitos neutros y Hg/HgO para electrolitos básicos. Como contraelectrodo se ha empleado un hilo de oro o platino el cual se sitúa enroscado entorno al electrodo de referencia. Como colector de corriente se ha empleado un cilindro de oro. Tanto el contraelectrodo, como el colector de corriente deben ser materiales nobles para evitar posibles reacciones secundarias. El electrodo de trabajo es la tela de carbono o la tela de carbono con los óxidos depositados sobre ella.

2.7.2. MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS EN CORRIENTE CONTINUA.

Medidas galvanostáticas

Las medidas galvanostáticas consisten en aplicar sobre nuestro electrodo de trabajo una intensidad de corriente constante (I), tanto en procesos de carga como de descarga, y registrar la variación del voltaje en función del tiempo, $V(t)$. Se realizaron medidas galvanostáticas a diferentes corrientes para cada una de las muestras preparadas en este trabajo.

Un supercondensador de doble capa presenta un perfil triangular de $V(t)$ para sus ciclos de carga y descarga. Cuando ocurren desviaciones de esta forma, hay además fenómenos pseudocapacitivos. En la figura 2.10 se recoge un ejemplo típico de carga y descarga.

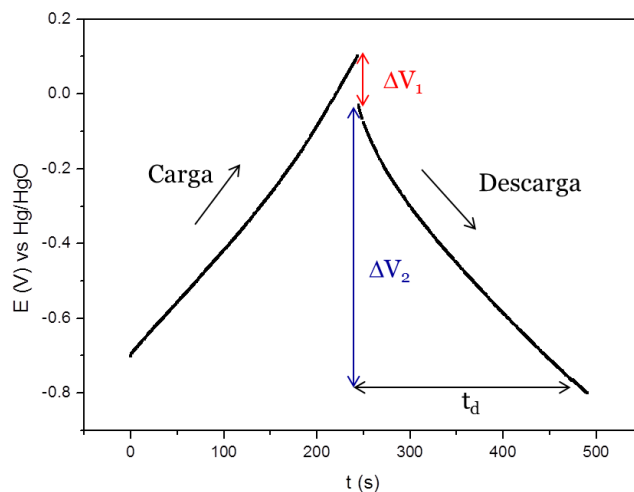


Figura 2.10. Ciclo de carga y descarga de una medida galvanostática.

A partir de la representación galvanostática se puede determinar la capacidad (C) y la resistencia (ESR) de la celda. También se puede determinar cómo varían estos parámetros con el número de ciclos de carga/descarga. Para determinar la capacidad de la celda, se aplica la ecuación 2.9:

$$C = \frac{I \cdot t_d}{\Delta V_2} \quad (2.9)$$

Donde I es la intensidad de corriente aplicada, t_d es el tiempo en la descarga, ΔV_2 es el intervalo de voltaje asociado con la descarga de la celda. La resistencia de la celda (ESR) se determina aplicando la ecuación 2.10:

$$\Delta V_1 = 2 \cdot I \cdot ESR \quad (2.10)$$

Donde ΔV_1 es la caída de voltaje al inicio de la descarga que está marcada en la figura 2.10, e I es la intensidad de la corriente.

A partir de la capacidad de la celda, se puede determinar la capacidad específica del electrodo, es decir la capacidad del electrodo referida a su masa. Para una celda de 3 electrodos se aplica la ecuación 2.11:

$$C_{esp} = \frac{C}{m} \quad (2.11)$$

Para una celda de 2 electrodos se aplica la ecuación 2.12:

$$C_{esp} = \frac{2C}{m} \quad (2.12)$$

Siendo en ambas ecuaciones C la capacidad de la celda y m la masa del electrodo de trabajo en la celda de 3 electrodos y la masa de uno de los dos electrodos en la celda simétrica de 2 electrodos.

Medidas de voltametría cíclica

En la figura 2.11 se muestra un ejemplo de voltametría cíclica. En él se representa la intensidad en función del voltaje y esta representación se obtiene cuando se hace un barrido de voltaje a una velocidad constante en el intervalo total de voltaje.

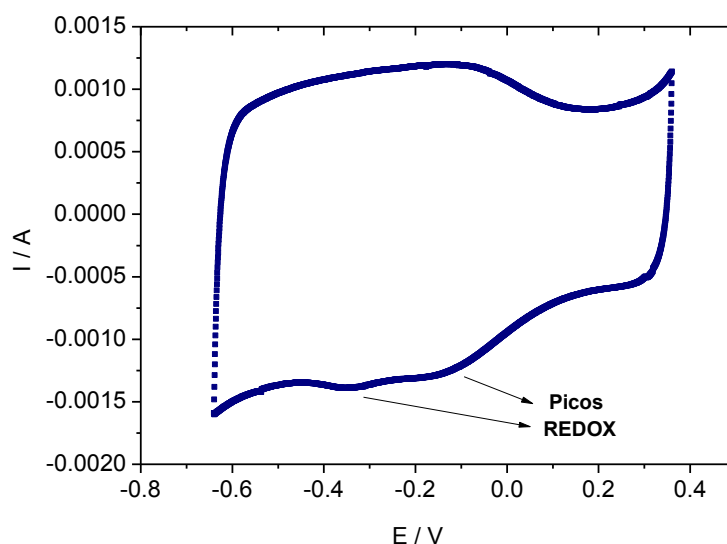


Figura 2.11. Voltametría cíclica obtenida a la velocidad de barrido de 0.5 mV/s.

A partir de estas medidas se puede obtener igualmente la capacidad y la resistencia de la celda. Sin embargo, estas medidas se realizan generalmente para obtener información sobre el intervalo de voltaje de trabajo de la celda y para detectar posibles contribuciones pseudocapacitivas.

Dependiendo del mecanismo de almacenamiento de energía la voltametría presenta una forma u otra. En el caso del mecanismo de la doble capa se obtienen voltametrías de forma rectangular. Por otra parte, cuando ocurren procesos pseudocapacitivos se obtienen picos anchos debidos a reacciones de oxidación-reducción a unos determinados voltajes. En la ciclo voltametría de la figura 2.11 se observan ambos fenómenos, por una parte una forma bastante rectangular a la que están asociada con unos picos procedentes de reacciones redox.

2.7.3. MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS EN CORRIENTE ALTERNA

Espectroscopia de impedancia (EIS)

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, conocida como EIS por sus siglas en inglés *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, es un método electroquímico basado en el empleo de una señal de corriente alterna aplicada a un electrodo. Las medidas de impedancia permiten diferenciar los elementos involucrados en la celda (resistencias, capacidades,...) en base a diferentes constantes de tiempo. Durante las medidas de impedancia, el equipo aplica señales de una amplitud constante y frecuencia variable. Como respuesta se obtiene una señal de menor amplitud, debido a la resistencia de la celda, y que está desfasada respecto de la señal inicial debido a la capacidad de la celda. A partir de la resistencia (R) se determina la parte real (Z') de la impedancia. A partir de la resistencia (R) y de la fase (ϕ) se determina la parte imaginaria (Z'') de la impedancia. Una vez determinadas ambas, parte real e imaginaria, también se puede determinar el módulo de la impedancia $|Z|$:

$$Z' = R \quad (2.13)$$

$$-Z'' = R \tan \phi \quad (2.14)$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (2.15)$$

En nuestras medidas, la señal tenía una amplitud de 15 mV y el intervalo de frecuencias fue desde 0.5 mHz hasta 100kHz. La señal tenía una amplitud de 15 mV. Las Figuras 2.12 a) y b) muestran la denominada representación Nyquist que corresponde a la dependencia de la parte imaginaria de la impedancia, $-Z''$, frente a la parte real de la impedancia, Z' . Se observa un arco a altas frecuencias que está separado del origen por una resistencia, R_s , que es debida a la resistencia del electrolito^{10,11,12,13,14,15,16}. La resistencia del arco, R_a , está asociada a la resistencia del electrodo, R_e , y a la resistencia de contacto electrodo/colector, R_i , de tal manera que $R_a = R_e + R_i$ ¹⁶. La línea inclinada 45° sobre el eje real Z' es la denominada respuesta Warburg y aparece como consecuencia de la porosidad del electrodo.

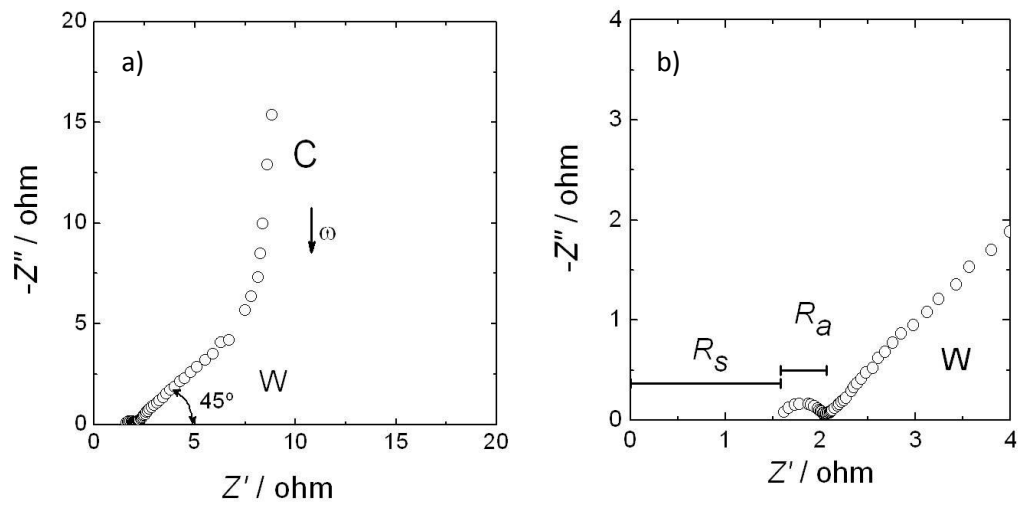


Figura 2.12. Espectro de impedancia experimental (a) y una ampliación del espectro (b)

- ¹ F. Stoeckli. *Porosity in Carbons: Characterization and Applications*. Edward Arnold, Londres.1995. Capítulo 3.
- ² M. M. Dubinin, *Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures*, Carbon, 27 (1989) 457.
- ³ F. Stoeckli, T. A. Centeno., *On the determination of surfaces areas in activated carbons*. Carbon, 43 (2005) 1184.
- ⁴ K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike, H. Kuwabara, *Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons*, Carbon, 30 (1992) 1075.
- ⁵ N. Setoyama, T. Suzuki, K. Kaneko. *Simulation study on the relationship between a high resolution α_s -plot and the pore size distribution for activated carbon*, Carbon, 36 (1998) 1459.
- ⁶ E. Fernandez, D. Hugy-Cleary, M. V. López-Ramón, F. Stoeckli, *Adsorption on phenol from dilute and concentrated aqueous solutions by activated carbons*, Langmuir, 19 (2003) 9719.
- ⁷ Attard G., Barnes C., *Surfaces*, (1998) Nueva York: Oxford University Press Inc.
- ⁸ Watts J.F., Wolstenhome J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. (2003) Wiley & Sons.
- ⁹ Briggs D, Seah MP. *Practical surface analysis*, 2nd ed.Chichester, West Sussex: J. Wiley and Sons, 1990.
- ¹⁰ S. R. S. Prabakaran, R. Vimala, Z. Zainal, *Nanostructured mesoporous carbon as electrodes for supercapacitors*, J. Power Sources, 161 (2006) 730.
- ¹¹ F. Pico, C. Pecharroman, A. Anson, M. T. Martinez, J. M. Rojo, *Understanding Carbon–Carbon Composites as Electrodes of Supercapacitors A Study by AC and DC Measurements*, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) A579.
- ¹² N. L. Wu, S. Y. Wang, *Conductivity percolation in carbon–carbon supercapacitor electrodes*, J. Power Sources 110 (2002) 233.
- ¹³ R. de Levi, *On porous electrodes in electrolyte Solutions-iv*, Electrochim. Acta 9 (1964) 1231.
- ¹⁴ P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, *Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors*, J. Electrochem Soc. 150 (2003) A292.
- ¹⁵ Ch Emmenegger, Ph. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann, R. Gallay, A. Züttel, *Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials*, J. Power Sources, 124 (2003) 321.

¹⁶ C. Porter, P.L. Taberna, P.Simon, C. Laberty-Robert, *Modification of Al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor applications*. Electrochim. Acta 49 (2004) 905.

3. CARACTERIZACIÓN DE LA TELA DE CARBONO.

Como ya se comentó brevemente en el capítulo de introducción entre los materiales más empleados como electrodos de supercondensadores se encuentran los materiales de carbono, debido a que presentan alta conductividad eléctrica y elevadas áreas superficiales. Los supercondensadores que utilizan materiales de carbono como electrodos son dispositivos que tienen alta potencia (hasta 10 kW/kg), tiempos cortos de carga/descarga (10-30s) y alta ciclabilidad (hasta 1.000.000 ciclos de carga/descarga). Sin embargo, tienen como desventaja que la energía eléctrica que pueden almacenar es reducida (5 Wh/Kg). Como consecuencia, en los últimos años se está realizando mucha investigación a nivel mundial para dotar a estos dispositivos de mejores prestaciones para cubrir la creciente demanda de almacenamiento de energía impuesta, principalmente, por las fuentes de energía renovables, los dispositivos móviles y el coche eléctrico.

Por lo tanto, el reto actual y el objetivo de este trabajo, ha sido aumentar la densidad de energía del dispositivo aumentando la capacidad específica (F/g) del electrodo. Como material de electrodo de partida se ha escogido una tela de carbono con área superficial elevada y una buena conductividad eléctrica. La capacidad específica de los electrodos basados en tela de carbono se debe principalmente al almacenamiento de energía mediante la formación de la doble capa electroquímica en la interfase electrodo/electrolito. Para aumentar la capacidad de dicho electrodo se ha propuesto como objetivo electrodeponer óxidos metálicos (simples o mixtos) con elevada pseudopacidad y estabilidad en ciclaje. En este capítulo se ha realizado un estudio previo del material soporte seleccionado. Por diferentes técnicas se ha caracterizado dicho material y determinado su morfología, porosidad, química superficial, así como la conductividad eléctrica.

3.1. DESCRIPCIÓN DE LA TELA DE CARBONO

El material de carbono seleccionado ha sido una tela de carbono comercial producida por la empresa CARBONGEN S.A. La preparación de esta tela se llevó a cabo por un proceso de carbonización de polianilina (PANI), seguido por un proceso de activación en un flujo de CO₂ a una temperatura de 800 °C. El material resultante de dicho proceso es un tejido con una baja densidad de 0.010 g/cm². En la figura 3.1, se muestran dos fotografías de dicha tela, en la que puede observarse que es un material con una elevada flexibilidad apto para la preparación de electrodos flexibles.

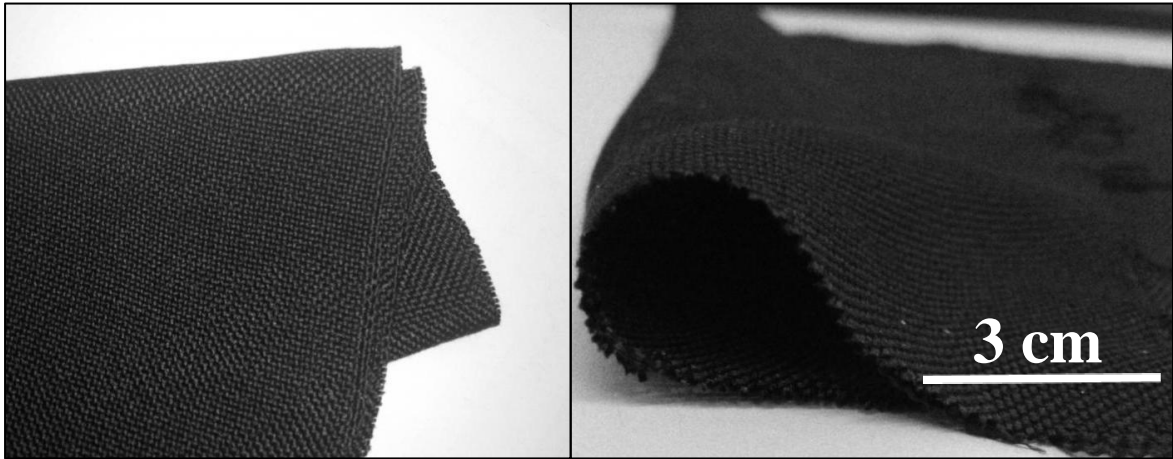


Figura 3.1. Imagen de la tela de carbono.

3.2. ESTUDIO MORFOLÓGICO LA TELA DE CARBONO.

La tela de carbono fue estudiada tanto por microscopía óptica como por microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 3.2 se muestra una imagen obtenida en el microscopio óptico en la que se observa que la tela de carbono está formada macroscópicamente por hilos de carbono dispuestos verticalmente, paralelos unos a otros, que se entrecruzan con hilos de carbono dispuestos horizontalmente. La tela se obtiene como resultado de un entrecruzamiento perpendicular de dichos hilos verticales y horizontales. Un corte transversal de la tela que muestra que la tela presenta un espesor de 0.57 mm.

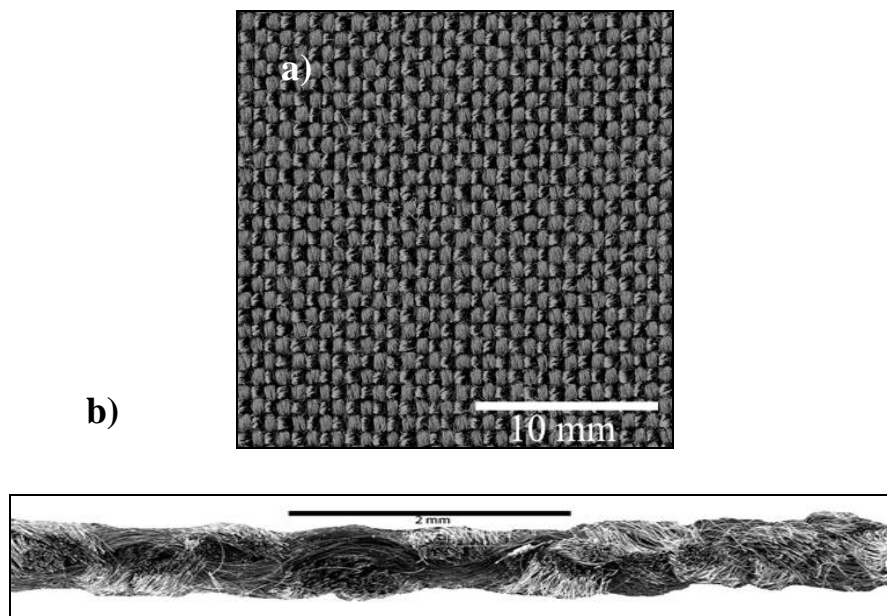


Figura 3.2 (a, b). a) Imagen obtenida por microscopía óptica donde se observa la disposición de los haces de fibras de carbono que conforman la tela. b) Sección transversal de la tela, obtenida por SEM.

La caracterización microestructural realizada por microscopía electrónica de barrido, revela que cada hilo de carbono está compuesto a su vez por un haz de fibras (Figura 3.3a). Cuando se realiza un corte de uno de los hilos apreciar que cada hilo está formado por aproximadamente unas 600 fibras de carbono, cada una con un diámetro promedio de $6.5\ \mu\text{m}$ (Figura 3.3a y 3.3b).

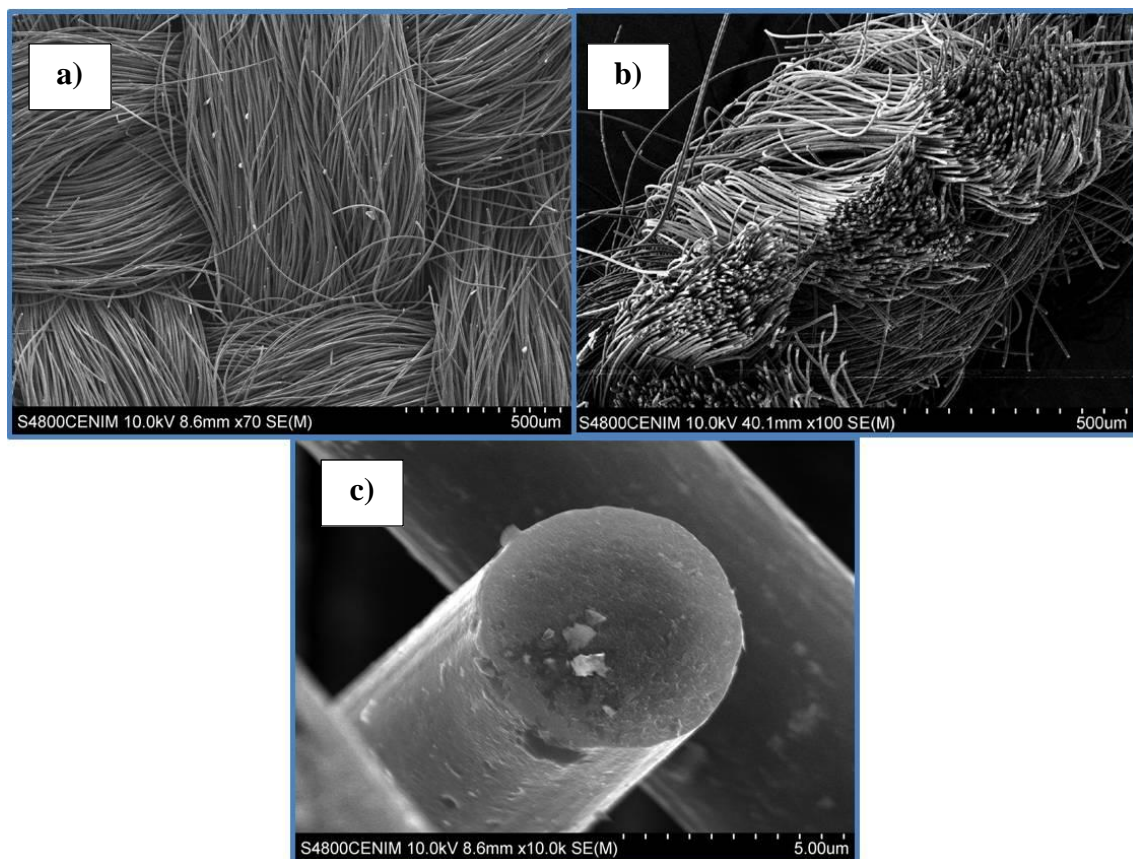


Figura 3.3. Micrografías obtenidas por SEM. a) Superficie de la tela donde se observan las fibras que forman los hilos de carbono y la forma en la que se entrecruzan. b) Sección transversal de la tela donde se aprecia los grupos de fibras que constituyen cada hilo y (c) detalle a 10.000 aumentos de la sección transversal de una fibra de carbono.

Un análisis de las imágenes de las fibras tomadas a mayores aumentos (Figura 3.4) nos muestra una morfología de la superficie rugosa resultado de su estructura no compacta, sino porosa con huecos o vacíos con un tamaño aproximadamente de 10 nm. La presencia de estos huecos es muy interesante desde el punto de vista electroquímico. Estas cavidades serán las encargadas de facilitar la entrada de los iones del electrolito hasta el interior de la fibra de carbono, tal y como será discutido en el capítulo siguiente.

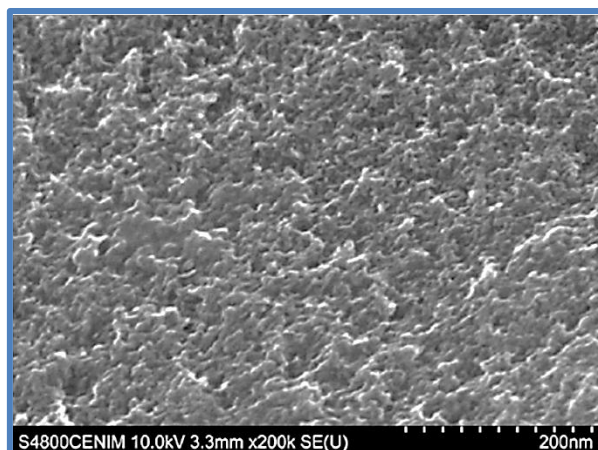


Figura 3.4. Morfología de la superficie una fibra de carbono a 200.000 aumentos obtenidas por SEM.

3.3. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL DE LA TELA DE CARBONO.

Para determinar la estructura porosa del material se realizó una caracterización textural por medio de un análisis de la isoterma de adsorción/desorción de N_2 a 77K (Micromeritics ASAP 2010). En la Figura 3.5 se muestra la isoterma obtenida para la tela de carbono. La forma se corresponde con una isoterma tipo I¹, que consiste de una adsorción importante a muy bajas presiones relativas seguido de un plateau a mayores presiones relativas. Es una isoterma típica de materiales microporosos, es decir con tamaños de poros menores que 2 nm.

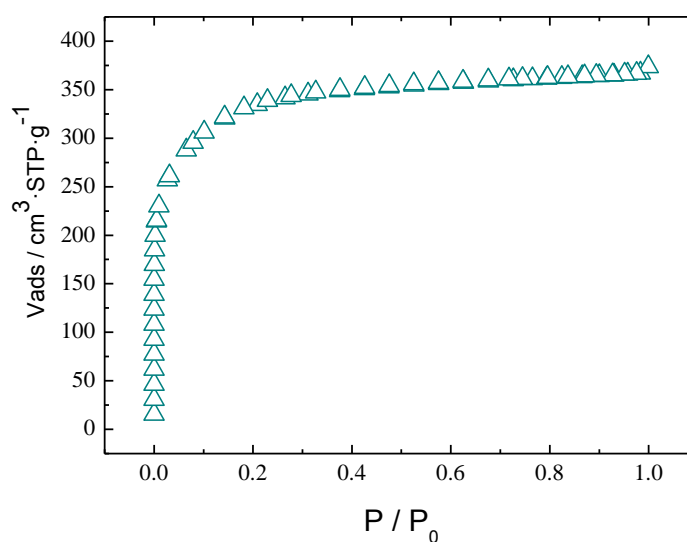


Figura 3.5. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 obtenida sobre la fibra de carbono previamente desgaseada a 100 °C durante 2h.

La isoterma de adsorción ha sido tratada por los métodos de Dubini-Raduskevich (DR), comparación (comp), Brunauer-Emmett-Teller (BET) y por calorimetría de inmersión en disolución de fenol 0.4 M².

El análisis de la isoterma de N₂ sobre las diferentes muestras de telas de carbono indica un volumen de microporos de 0.48 cm³/g con un tamaño medio alrededor de 1.68 nm. La distribución de tamaños de mesoporos obtenida por el método Kruk-Jaroniec-Sayari (KJS) en la banda de adsorción³ (Figura 3.6) muestra que sólo existen poros por debajo de 10 nm y fundamentalmente inferiores a 3-4 nm. Dicha porosidad con un volumen total de poro de 0.56 cm³/g está constituida en su mayoría por supermicroporos (< 2nm) y pequeños mesoporos (2 – 50 nm) que son fácilmente accesibles para el electrolito¹. La superficie específica estimada a partir de la media aritmética de los valores calculados por BET, método de comparación y calorimetría en fenol es 1100 m²/g

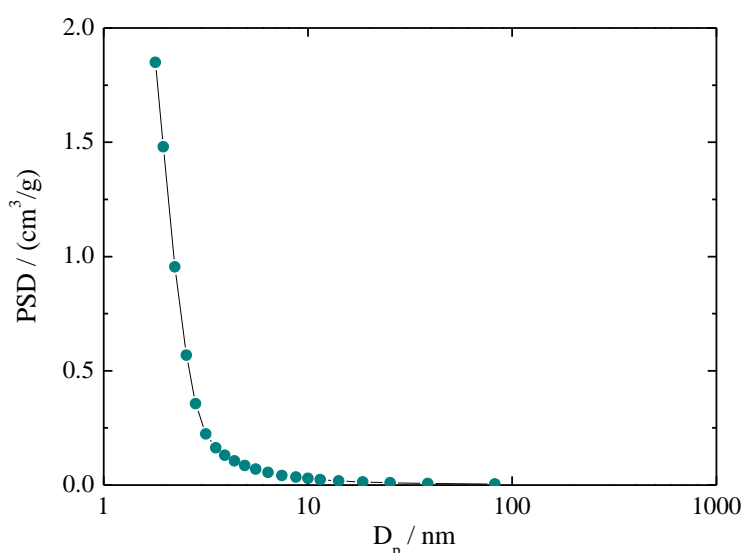


Figura 3.6. Distribución de mesoporos obtenida por el método Kruk-Jaroniec-Sayari (KJS)

3.4. QUÍMICA SUPERFICIAL DE LA TELA DE CARBONO.

3.4.1. DESORCIÓN TÉRMICA PROGRAMADA (TPD).

Los materiales de carbono suelen tener una cierta cantidad de grupos oxigenados en la superficie, principalmente al finalizar los planos gráficos o grafénicos del carbono. La cantidad de estos grupos que se eliminan en forma de H₂O, CO y CO₂ se ha determinado mediante desorción térmica programada (TPD) de la tela de carbono en atmósfera inerte (He en nuestro

caso). En la Figura 3.7 se muestran las curvas de TPD correspondientes a la desorción de los grupos funcionales oxigenados que se desorben en forma de CO_2 y CO .

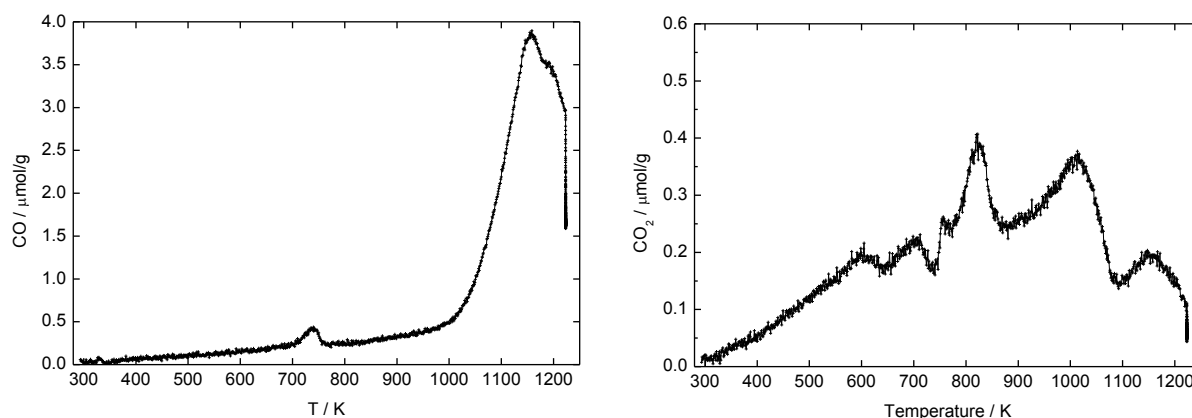


Figura 3.7. Curvas de TPD correspondientes a la desorción de grupos CO , CO_2 .

La cantidad total de grupos funcionales desorbidos como CO y CO_2 , así como la cantidad total de oxígeno en los grupos CO y CO_2 se recoge en la Tabla 3.1. Los grupos oxigenados de la tela de carbono que se desorben como CO_2 lo hacen en el intervalo de temperaturas entre 300-1200 K y los grupos que se desorben como CO lo hacen en el intervalo de temperaturas entre 700-1200 K. Los que desorben como CO_2 están asociados con la presencia de grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) y/o lactonas entre otros. Todos ellos tienen átomos de oxígeno unidos al carbono a través de un doble enlace, $>\text{C}=\text{O}$ ⁴. Los que desorben como CO son principalmente grupos carbonil y/o quinona. En ambos casos, las reacciones redox asociadas a la pseudocapacidad se dan mediante la transformación reversible de los grupos $>\text{C}=\text{O}$ en grupos $>\text{C}-\text{OH}$. El valor total de los grupos oxigenados presentes en la tela de carbono proviene de la ecuación (3.1):

$$\text{Grupos oxigenados} = \text{Grupos CO} + 2 \cdot \text{Grupos CO}_2 \quad (3.1)$$

Tabla 3.1. Cuantificación de los grupos oxigenados en la superficie de la tela de carbono.

Muestra	CO ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	CO_2 ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Oxígeno total ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
Tela de carbono	3974	1056	6086

Para cada una de las especies desorbidas, la presencia de varios picos en el TPD nos indica que existen diferentes grupos funcionales que se desorben a diferentes temperaturas⁵. Por ejemplo los grupos desorbidos como CO₂, los picos entre 400 y 700 K se pueden atribuir a la presencia de grupos carboxílicos^{6,7,8}, y los picos que aparecen a 800-1200 se asocian con la presencia de lactonas y/o anhídridos carboxílicos^{9,10,11}. En el caso de los grupos funcionales que desorben como CO, el pico que se observa a 1100 K es posible asignarlo a la presencia de grupos carbonilos¹².

3.4.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMISION DE RAYOS-X (XPS).

La composición química de la superficie de la tela de carbono se caracterizó mediante XPS. A partir del espectro general se determinó la presencia de C y O como componentes mayoritarios de la superficie de la muestra. Dichos elementos están presentes en las capas más externas de la superficie, es decir, en los primeros 2-3 nm de espesor. Únicamente se detectó la presencia de Si en una concentración menor al 0.5 % atómico, probablemente como impureza procedente del proceso de fabricación. Mediante el análisis de los espectros de alta resolución de los picos de C_{1s} y O_{1s}, se han calculado los porcentajes atómicos de dichos elementos. Del análisis cuantitativo se determina que la superficie de la tela de carbono está compuesta por un 77.5% de C y un 22.5% de O, siendo el ratio C/O de 3.4. La figura 3.8 (a, b) muestra los espectros de alta resolución obtenidos para el C_{1s} y el O_{1s}.

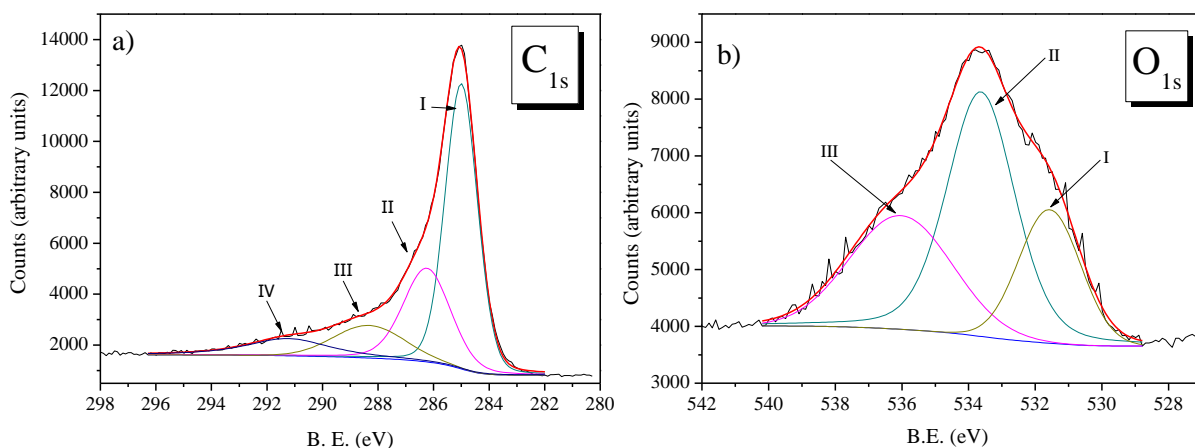


Figura 3.8 (a, b). Espectros de XPS de alta resolución de C_{1s} (a) O_{1s} (b) obtenidos en la superficie de la tela de carbono. En ambos se representan el espectro obtenido experimentalmente (negro), el resultante del ajuste (rojo) y las distintas componentes que conforman cada espectro.

El espectro de alta resolución de C_{1s} se ha ajustado a cuatro componentes correspondientes a los picos I, II, III, IV, de la figura 3.8.a. La primera componente mayoritaria, pico I, aparece a una energía de ligadura de 285.0 eV y corresponde a los átomos de carbono con enlace sencillo C-C/C-H. La segunda componente de menor intensidad, pico II, aparece a una energía de ligadura de 286.6 ± 0.2 eV y está asociada con la presencia de carbono con enlaces sencillos C-O, que se pueden corresponder con terminaciones -C-OH. La tercera componente, pico III, aparece a una energía de ligadura de 288.4 ± 0.2 eV y está asociada con la presencia de C con doble enlace a un átomo de oxígeno, C=O. Estos átomos de C pueden formar parte en grupos funcionales que contienen >C=O, como por ejemplo el carbono en grupos carboxílicos -COOH. La cuarta componente de menor intensidad, aparece a 291.3 ± 0.3 eV y está asociada a la transición $\pi-\pi^*$ en los enlaces C-C, transición presente en materiales de C con buena conductividad electrónica, como es el caso de esta tela compuesta por fibras de carbono.

El espectro de alta resolución de O_{1s} se ha ajustado a tres componentes correspondientes a los picos I, II y III de la figura 3.8.b. La primera componente aparece a una energía de ligadura de 531.6 ± 0.2 eV y está asociada a la presencia de oxígeno unido mediante enlace sencillo a un átomo de carbono (C-O). La segunda componente y la más intensa, pico II, aparece a una energía de ligadura de 533.7 ± 0.2 eV, asociada a átomos de O unidos mediante doble enlace a carbono (C=O). La tercera componente, pico III, aparece a una energía de ligadura de 536.1 ± 0.2 eV, correspondiente a átomos de oxígeno formando enlaces tipo O-C=O, como por ejemplo en los grupos carboxílicos (-COOH).

Existe una buena correspondencia en los porcentajes absolutos de las componentes de los espectros C_{1s} y O_{1s} .

3.5. ESTABILIDAD TÉRMICA DE LA TELA DE CARBONO EN AIRE.

La estabilidad térmica de la tela de carbono en aire se ha estudiado mediante análisis termogravimétrico (TG) y análisis térmico diferencial (DTA). La tela de carbono utilizada tenía forma circular con un diámetro de 12 mm y una masa de 0.0120 g. Los resultados del análisis se representan en la Figura 3.9.

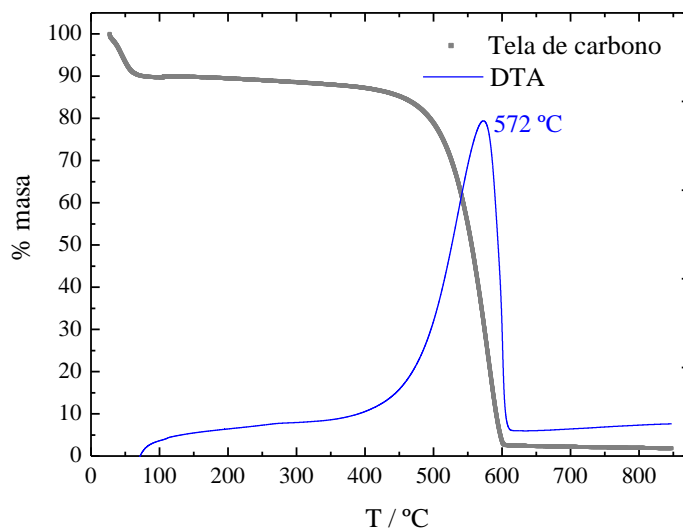


Figura 3.9. TG y DTA de la tela de carbono en aire.

La curva TG muestra dos tramos con pérdidas de masa significativas. En el primer tramo, entre temperatura ambiente y 150 °C, se produce una pérdida de masa de 11.2% asociada con la eliminación de agua fisisorbida en la tela de carbono. En el segundo tramo, a temperaturas por encima de 450 °C se produce una pérdida de masa muy importante, del 87 %, es debida a la combustión de la tela de carbono en el aire. Esta combustión coincide con un pico exotérmico muy intenso que se observa en la curva DTA a 572 °C. A temperaturas superiores a 650 °C, la masa que queda, 1.8 %, es debida a residuos minerales de la tela de carbono.

3.6. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE LA TELA DE CARBONO.

La conductividad eléctrica de la tela de carbono se determinó en una celda de dos electrodos mediante medidas eléctricas en dos puntas. Para ello se realizaron medidas en corriente alterna por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) que permite determinar la resistividad del material mediante el análisis del espectro de impedancia a altas frecuencias (100 kHz-10kHz). Se obtuvo un valor de resistividad de $6.14 \Omega \cdot \text{cm}$, y a partir de éste valor, la conductividad del material se calculó aplicando la ecuación:

$$\sigma = \frac{h}{R \cdot A}$$

En este caso se empleó una sección circular de la tela de carbono de 1.4 cm^2 . La conductividad eléctrica obtenida es de $0.17 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Los valores de conductividad del material lo convierten en un buen candidato para la electrodeposición.

3.7. CONCLUSIONES.

La caracterización del material nos ha mostrado que la tela de carbono es un material flexible, que tiene una conductividad eléctrica y una porosidad adecuadas, que permiten su utilización como electrodo de supercondensador. Como material de electrodo, es un material autoconsistente, que no necesita de un procesamiento adicional tal y como ocurre con los materiales de carbono pulverulentos.

Como sustrato o soporte, puede ser utilizada para depositar sobre ella un óxido y aumentar la capacidad del electrodo, que es el material compuesto formado por la tela de carbono y del óxido depositado. La alta conductividad eléctrica de la tela de carbono hace posible que la deposición del óxido pueda realizarse por un método electroquímico.

-
- ¹ Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, P. A.; Rouquerol, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, J. Pure Appl. Chem. 1985, 57, 603.
- ² F. Stoeckli, T.A. Centeno, *Optimization of the characterization of porous carbons*, J. Mater. Chem. A, 1 (2013) 6865.
- ³ M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves To Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements*, Langmuir, 13 (1997) 6267.
- ⁴ H. P. Boehm, *Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons*, Carbon, 32 (1994) 759.
- ⁵ J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, *Modification of the surface chemistry of activated carbons*, Carbon, 37 (1999) 1379.
- ⁶ Otake Y, Jenkins RG., *Characterization of oxygen-containing surface complex created on macroscopic carbon by air and nitric acid treatment*, Carbon, 31 (1993) 109.
- ⁷ Zhuang Q-L, Kyotany T, Tomita A., *The change of TPD pattern of O₂-gasified carbon upon air exposure*, Carbon, 32 (1994) 539.
- ⁸ Zielke U, Huttinger KJ, Hoffman WP., *Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry*, Carbon, 34 (1996) 983.
- ⁹ Zhuang Q-L, Kyotany T, Tomita, *DRIFT and TK/TPD Analyses of Surface Oxygen Complexes Formed during Carbon Gasification*, A. Energy and Fuels, 8 (1994) 714.
- ¹⁰ Zhuang Q-L, Kyotany T, Tomita A. Ext. Abstracts Carbon, Granada, Spain, 1994, p. 466.
- ¹¹ Driel J. In: Capelle A, de Vooy F, editors, *Activated Carbon - A Fascinating Material*, The Netherlands: Norit, Amers-foort, 1983, 40–57
- ¹² Marchon B, Carrazza J, Heinemann H, Somorjai GA., *TPD and XPS studies of O₂, CO₂ and H₂O a clean polycrystalline graphite*, Carbon, 26 (1988) 507.

4. ESTUDIO DE LA TELA DE CARBONO EN PRESENCIA DE DISTINTOS ELECTROLITOS ACUOSOS.

Uno de los aspectos más importantes a la hora de diseñar un supercondensador es la elección del electrolito más adecuado. En función del electrolito escogido se pueden determinar distintos parámetros; por una parte el voltaje de trabajo del dispositivo y en gran medida la energía y potencia del dispositivo. Así como el resto de parámetros como son la capacidad, resistencia interna y tiempo de respuesta, parámetros que afectan directamente tanto a la energía como a la potencia del dispositivo.

En este trabajo se ha comprobado que la naturaleza del electrolito, y en consecuencia el pH del medio, condiciona la capacidad específica del electrodo. Como el trabajo está orientado hacia la obtención de electrodos con capacidades específicas mayores que la tela de carbono que actúa como sustrato o soporte, en este capítulo se ha estudiado el comportamiento electroquímico de la tela de carbono en presencia de varios electrolitos acuosos. Concretamente, se han realizado medidas electroquímicas en:

- un electrolito ácido, consistente en una solución acuosa de H_2SO_4 , 1 molar (1M).
- dos electrolitos neutros, consistentes en soluciones acuosas de Na_2SO_4 y K_2SO_4 , 1 molar (1M).
- dos electrolitos básicos, consistentes en soluciones acuosas de NaOH y KOH , 1 molar (1M).

Las medidas se han realizado en una celda electroquímica de tres electrodos que permite determinar las contribuciones parciales de los iones que forman el electrolito a la capacidad total. En todos los casos se ha medido la capacidad específica de la tela de carbono a baja corriente (1 mA), así como las capacidades debidas a los dos tipos de iones (cationes y aniones) a esa corriente. Se ha determinado el intervalo de voltaje de trabajo de los dos tipos de iones y el intervalo de trabajo total para cada electrolito.. Además, se ha estudiado la retención de la capacidad total en función de la corriente a partir de medidas galvanostáticas realizadas a 1,5, 10, 20, 50, 75 y 100 mA. Una vez concluida la caracterización electroquímica en los distintos electrolitos, se han extraído de la celda electroquímica las muestras de tela de carbono. Después del secado de las muestras, se ha analizado mediante EDS-SEM la distribución de los iones del electrolito en las fibras que constituyen la tela de carbono después de los experimentos electroquímicos.

4.1. ELECTROLITO ÁCIDO, H₂SO₄.

La disociación del ácido sulfúrico en agua se produce en dos etapas:

Etapas I:



Etapas II:



En la primera etapa se produce una disociación total en los dos iones (H⁺, HSO₄⁻) típica de un ácido fuerte. En la segunda etapa, sin embargo, se produce una disociación parcial de los dos iones, con un pKa=1.99¹ para el equilibrio, teniendo en esta segunda etapa un comportamiento de ácido débil con el equilibrio muy desplazado hacia el ion HSO₄⁻. Por tanto, los iones mayoritarios que resultan de la disociación del ácido sulfúrico son H⁺ y HSO₄⁻. Los protones estarán asociados al menos con una molécula de agua formando iones hidronio, H₃O⁺. Sin embargo, una vez aclarado esto por simplificar en este trabajo hemos representado cationes del electrolito como H⁺.

Se preparó una disolución acuosa 2M de ácido sulfúrico. El pH que medimos para esta disolución fue igual a 1. Esta disolución fue utilizada como electrolito en una celda de tres electrodos compuesta de: la tela de carbono como electrodo de trabajo situada en contacto con un colector de corriente de oro; Hg/Hg₂SO₄ como electrodo de referencia y un hilo de platino enrollado en espiral para aumentar la superficie, como contraelectrodo.

En la Figura 4.1 se representa la ciclovoltametría total y las ciclovoltametrías parciales debidas a los iones bisulfato (HSO₄⁻) y protones (H⁺).

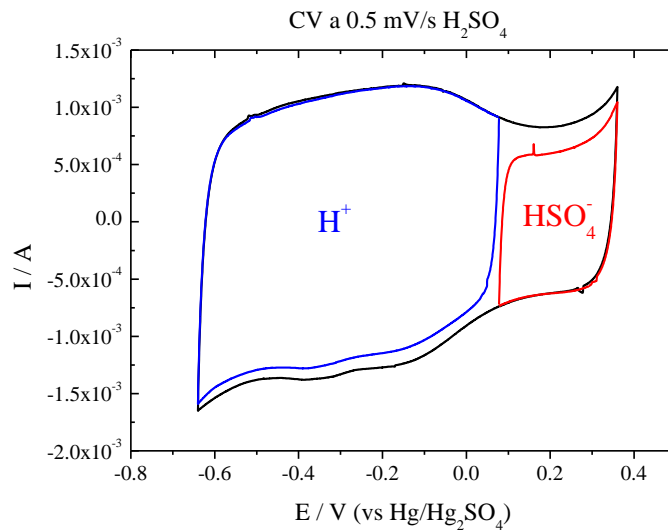


Figura 4.1 Ciclovotametría total (línea negra) y ciclovoltametrías parciales debidas a los protones (línea azul) y a los iones bisulfato (línea roja). Las voltametrías fueron obtenidas a 0.5 mV/s.

En la rama catódica, debida a los iones bisulfato, se observa una respuesta de forma rectangular que evidencia una capacidad de doble capa solamente. En la rama anódica, debida a los protones, se observan picos anchos que indican la presencia de una pseudocapacidad solapando con la respuesta de doble capa. A voltajes superiores a 0.4 V e inferiores a -0.6 V, la intensidad de corriente aumenta significativamente, lo que es debido a la descomposición del agua del electrolito, con el correspondiente desprendimiento de oxígeno e hidrógeno, respectivamente. Las ciclovoltametrías realizadas en este electrolito ponen en evidencia que el intervalo total de voltaje de trabajo es de 1 V, como máximo.

En la figura 4.2 se recogen las medidas galvanostáticas realizadas a la corriente de 1 mA. El potencial en circuito abierto (OCP, del inglés *Open Circuit Potential*) es de 0.078 V vs. Hg/Hg₂SO₄. El intervalo de potencial total de 1 V se extiende entre -0.64 y 0.36 V vs. Hg/Hg₂SO₄. En esa figura, además de la respuesta galvanostática en el intervalo total de voltaje, se recogen las medidas galvanostáticas obtenidas entre el OCP y potenciales positivos (iones HSO₄⁻) y entre el OCP y potenciales negativos (iones H⁺).

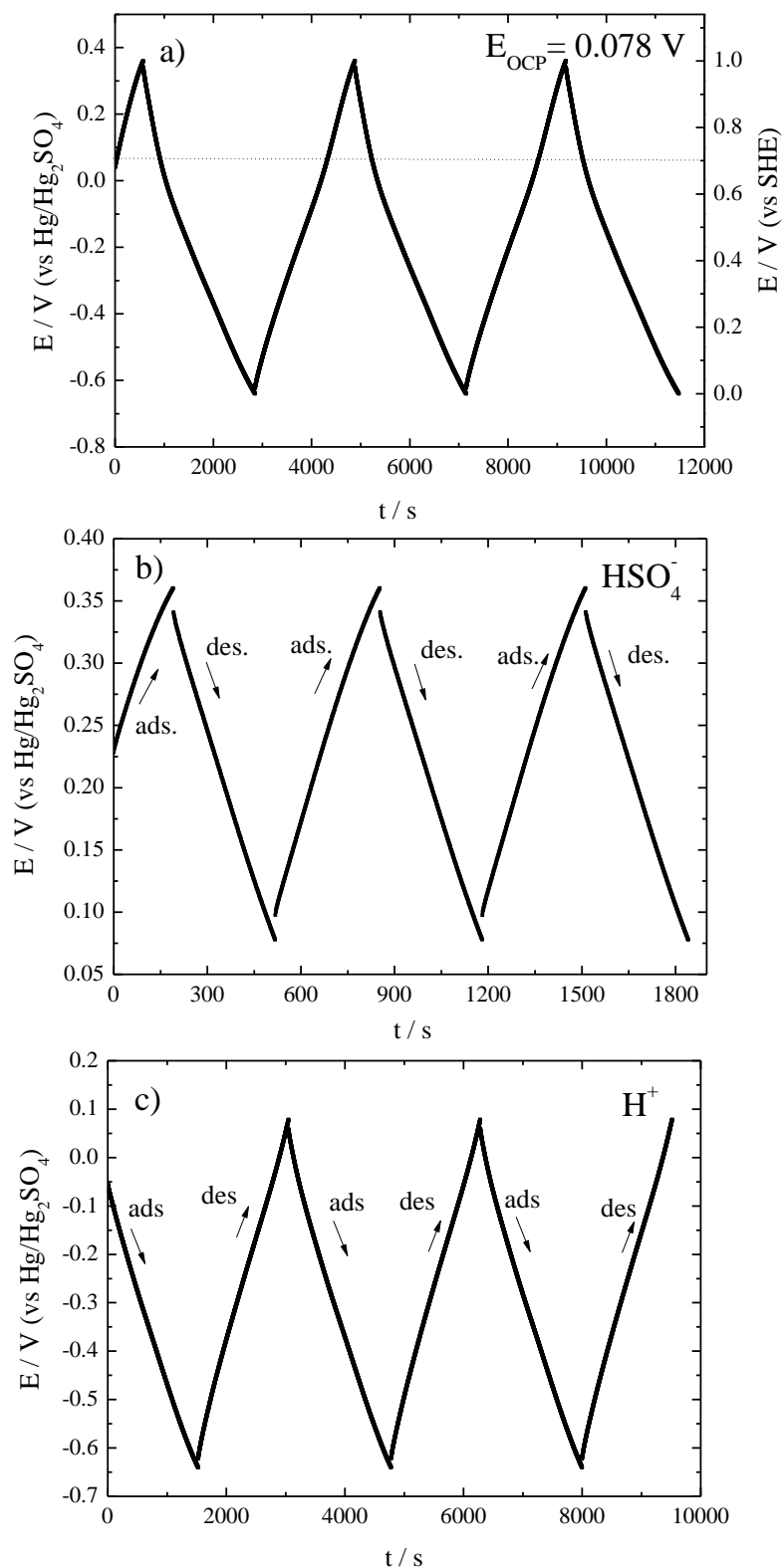


Figura 4.2 (a, b, c). Medidas galvanostáticas a 1 mA obtenidas en celda de tres electrodos y en presencia del electrolito H₂SO₄, 2M. Las medidas fueron realizadas en el intervalo total de voltaje, entre -0.64 y 0.36 V para el estudio de la capacidad total (a) y en los intervalos parciales de voltaje: entre OCP y 0.036 V (b) y entre OCP y -0.64 V (c) para el estudio de las contribuciones parciales de los iones.

A partir de las medidas galvanostáticas se determinó la capacidad debida a cada uno de los iones, bisulfato y protones, tanto en la electroadsorción (ads) como en la electrodesorción (des), indicado en la figura 4.2. Así mismo, a partir de las medidas galvanostáticas en el intervalo total de voltaje, se determinó la capacidad total en descarga, capacidad que incluye la electrodesorción de los iones bisulfatos y la electroadsorción de los protones. En los tres casos, para el cálculo de la capacidad se aplicó la ecuación:

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V} \quad (4.1)$$

Donde I es la corriente aplicada (en Amperios, A), y Δt y ΔV son los intervalos de tiempo y de voltaje medidos (en segundos, s, y voltios, V, respectivamente). C es la capacidad expresada en Faradios, F. También es posible determinar la capacidad específica de cada tipo de ion y la capacidad total debida a los dos iones, sin más que dividir C por la masa de la tela de carbono, m obteniéndose la capacidad específica en F/g.

$$C_{esp} = \frac{C}{m} \quad (4.2)$$

Los valores de capacidad obtenidos para la electroadsorción y electrodesorción de los iones bisulfatos y protones se han denominado C y C_{esp} se recogen en la tabla 4.1. Se observa que la capacidad (y capacidad específica) es mayor para los protones (170 F/g en promedio) que para los iones bisulfato (92 F/g en promedio). Esto puede ser debido a que los protones tienen una componente pseudocapacitiva además de la componente de doble capa, tal y como ha sido discutido anteriormente. En relación a la capacidad de los protones, esta capacidad es mayor en adsorción que en desorción, lo que puede ser debido a que la adsorción solapa con el comienzo de la descomposición del agua (evolución de hidrógeno). La capacidad de los iones bisulfato también podría ser mayor en adsorción que en desorción si la adsorción solapara con la descomposición del agua (evolución de oxígeno)². Como este no es el caso, la capacidad de los iones bisulfato es prácticamente la misma en adsorción que en desorción. En relación al intervalo de voltaje respecto del OCP, éste es mayor para los protones que para los iones bisulfato.

Tabla 4.1. Capacidades parciales, C (F), capacidades específicas, C_{esp} (F/g) e intervalos de voltaje ΔV (V) de los iones HSO_4^- y H^+ . Los resultados fueron obtenidos a 1 mA (0.9 mA/cm²) en todos los casos.

	ΔV (V)	C (F)	C_{esp} (F/g)
Desorción HSO_4^-	0.26	1.24	91
Adsorción HSO_4^-	0.26	1.27	93
Desorción H^+	0.70	2.15	158
Adsorción H^+	0.70	2.45	179

A partir de la capacidad y del voltaje de trabajo de los dos tipos iones, hemos calculado la capacidad total que podría esperarse en la descarga debido a la contribución de esos dos iones. Concretamente, hemos considerado la capacidad e intervalo de voltaje de los iones bisulfato en la electrodesorción y la capacidad e intervalo de voltaje de los protones en la electroadsorción, y hemos aplicado la siguiente ecuación:

$$C_{cal} = \frac{C_{HSO_4^-} \cdot \Delta V_{HSO_4^-} + C_{H^+} \cdot \Delta V_{H^+}}{\Delta V_{HSO_4^-} + \Delta V_{H^+}} \quad (4.3)$$

Los valores de C_{cal} están de acuerdo con los valores experimentales C_{1exp} dentro de un margen de error de un 10%, tal y como se muestra en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Capacidad total medida experimentalmente C (F), capacidad total específica C_{esp} (F/g) medida a 1 mA (0.9 mA/cm²) y capacidad total C_{cal} calculada a partir de la ecuación (4.3) y capacidad específica calculada $C_{cal-esp}$ (F/g)..

Electrolito	C (F)	C_{esp} (F/g)	C_{cal} total (F)	$C_{cal-esp}$ (F/g)
H₂SO₄	2.31	169	2.12	155

La contribución de cada tipo de ion, en porcentaje, a la capacidad total puede estimarse aplicando las expresiones siguientes:

Para los iones bisulfato:

$$C\% = \frac{(C_{HSO_4^-} \cdot \Delta V_{HSO_4^-}) / (\Delta V_{HSO_4^-} + \Delta V_{H^+})}{C_{cal}} \cdot 100 \quad (4.4)$$

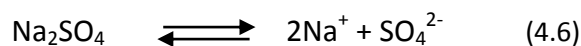
Para los protones:

$$C\% = \frac{(C_{H^+} \cdot \Delta V_{HH^+}) / (\Delta V_{HSO_4^-} + \Delta V_{H^+})}{C_{cal}} \cdot 100 \quad (4.5)$$

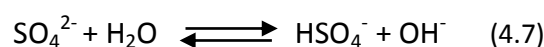
Es necesario resaltar que en las expresiones (4.4) y (4.5) la contribución de cada ión a la capacidad total no solo depende de la capacidad de cada ión sino también del voltaje de trabajo de ese ión. Ese voltaje de trabajo se ha medido respecto al OCP, que es el voltaje medido cuando se establece el equilibrio entre la superficie de la tela y los iones del electrolito, en este momento la densidad de corriente neta que circula por la celda es cero; sin embargo, dependiendo de la composición química de la superficie, el OCP no se establece cuando existe el mismo número de cargas positivas y negativas. Está condición ocurre en el potencial de carga cero (ZCP, del inglés *Zero Charge Potential*), es decir el potencial en el que la cantidad de cargas positivas sobre la tela de carbono es igual a la cantidad de cargas negativas sobre dicha tela de carbono. El potencial ZCP no se ha podido determinar sobre la superficie de la tela en nuestro laboratorio y es más adecuado determinarlo para las nanofibras que conforman la tela en suspensión en un electrolito en un amplio rango de pH, determinación que se aleja de las condiciones de medida y funcionamiento de la tela de carbono en un supercondensador. La diferencia entre OCP y ZCP puede ser pequeña, pero en algunos casos de hasta 0.10-0.15 V. Por tanto, las contribuciones de cada tipo de ion (bisulfato y protón) a la capacidad total según las ecuaciones (4.4) y (4.5) deben tomarse como valores aproximados que nos dan una idea de las contribuciones relativas y no como valores exactos de esas contribuciones. En nuestro caso particular de la tela de carbono, encontramos que la contribución de los protones (84 %) es muy superior a la contribución de los iones bisulfato (16 %).

4.2. ELECTROLITOS NEUTROS, Na₂SO₄ Y K₂SO₄.

Es conocido que estas sales se comportan como un electrolito fuerte y se disocian totalmente cuando se disuelven en agua. Tomando el sulfato sódico como ejemplo, la reacción de disociación en agua se puede representar por la reacción de equilibrio:



Teniendo en cuenta que el ácido sulfúrico se disocia en agua dando mayoritariamente iones bisulfato y protones, los iones sulfato procedente del sulfato sódico podrían hidrolizarse en presencia de agua para dando lugar a la formación de iones bisulfato:



Según la ecuación (4.7) se producirían grupos básicos OH⁻ que harían que la disolución acuosa sea básica (pH>7).

La constante de equilibrio de esta reacción es:

$$K_h = \frac{[\text{HSO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_w}{K_a} \quad (4.8)$$

Teniendo en cuenta que $K_w = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 10^{-14}$ y $K_a = \frac{[\text{HSO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} = 10^{-1.99} \approx 10^{-2}$

Tomando los valores de K_w y K_a , se deduce que $K_h \approx 10^{-12}$. Asumiendo que el contenido [H₂O] es prácticamente constante en disoluciones no muy concentradas, deducimos de la ecuación (4.8) que

$$\frac{[\text{HSO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = 10^{-12} \quad (4.9)$$

Para nuestro caso particular, que tenemos una disolución acuosa de Na₂SO₄ de concentración 1M, deducimos que [SO₄²⁻]=1 M y [HSO₄⁻]=[OH⁻] $\approx 10^{-6}$ M aplicando la ecuación (4.9). Por tanto, la disolución debería de mostrar un pH ≈ 8 y en esta disolución la concentración de [SO₄²⁻] >> [HSO₄⁻], es decir, los iones mayoritarios en la disolución son SO₄²⁻ y Na⁺. En la mayoría de los trabajos publicados que utilizan un sulfato disuelto en agua como electrolito, los autores de estos trabajos reportan que el pH es ligeramente ácido pH=6-7. Esto es debido a la adsorción de CO₂ de la atmósfera en la disolución. Efectivamente, en este trabajo hemos comprobado que si se hace burbujear una corriente de N₂ en la disolución de sulfato, el pH evoluciona

desde valores ligeramente ácidos (pH=6-7) en aire, hasta valores ligeramente básicos (pH=7-8) en nitrógeno.

En este trabajo, hemos utilizado como electrolito una disolución acuosa de sulfato sódico, 1M y una disolución acuosa de sulfato potásico, también 1M. En ambos casos, se utilizó una celda de 3 electrodos en la que el electrodo de trabajo era la tela de carbono, el electrodo de referencia era Ag/AgCl y el contraelectrodo un hilo de platino enrollado en espiral para aumentar la superficie del contraelectrodo. Como colector de corriente de la tela de carbono se utilizó un cilindro de oro, con el fin evitar cualquier reacción entre el colector y el electrolito. En estos dos electrolitos, se ha medido:

- (i) la capacidad a 1 mA debida a los dos tipos de cationes (Na^+ o K^+) y al anión (SO_4^{2-})
- (ii) el intervalo de voltaje de trabajo de cationes y aniones para unos intervalos totales de 1 y 1.5 V.
- (iii) Se ha estimado la contribución de cationes y aniones a la capacidad total en los dos electrolitos y para los dos intervalos totales de voltaje.

4.2.1. INTERVALO TOTAL DE VOLTAJE DE TRABAJO DE 1 V.

Las ciclovoltametrías obtenidas para los dos electrolitos se muestran en las Figuras 4.3 (a, b, c). En ambos electrolitos, para los iones sulfato se observa que la forma de la ciclovoltametría es rectangular casi en su totalidad, lo que está de acuerdo con una contribución exclusiva de doble capa a la capacidad aportada por este ión. Sin embargo, en las ciclovoltametrías obtenidas para los iones Na^+ y K^+ se observa, en ambos casos, una desviación de la forma rectangular en un amplio intervalo de voltaje, entre 0.2 y -0.2 V. La figura 4.3.b, muestra como ejemplo, el detalle de la desviación de la forma rectangular, indicada por el rectángulo negro, para el caso del catión Na^+ . Esta desviación de la forma rectangular, exclusiva de la contribución de doble capa, produce un aumento del área de la ciclovoltametría en un amplio rango de voltaje, como señalan las flechas. Este aumento de área es proporcional al aumento de la capacidad debida a la contribución pseudocapacitiva. Estos hechos sugieren, en ambos electrolitos, la presencia de una contribución pseudocapacitiva además de la capacidad de doble capa. Esta contribución pseudocapacitiva para estos electrolitos es importante, pues la contribución pseudocapacitiva debida a los iones sodio o potasio domina la capacidad total en óxidos tales como el MnO_2 ^{3,4}.

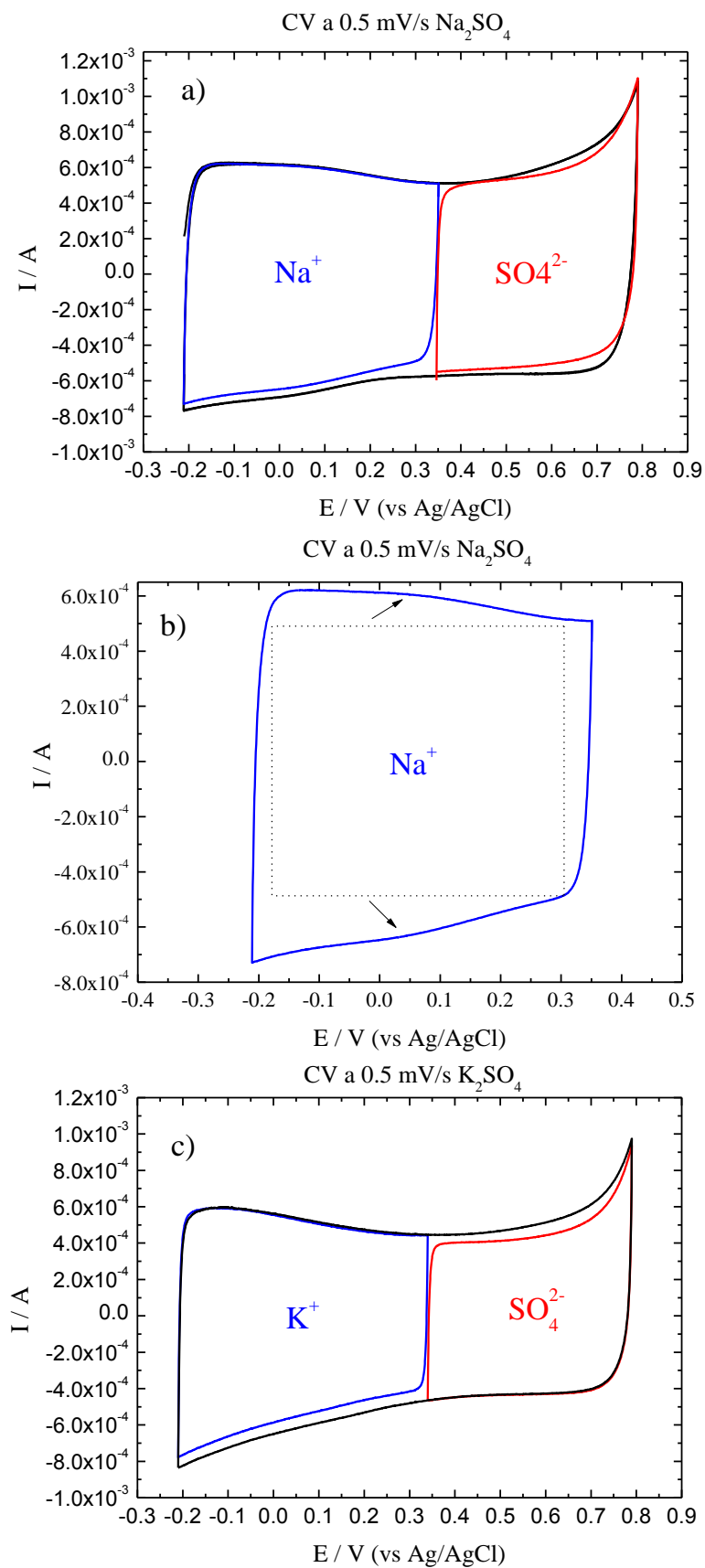


Figura 4.3 (a,b,c). Ciclovoltametrías obtenidas para los electrolitos Na_2SO_4 (a,b) y K_2SO_4 (c).

Ciclovotametría total (línea negra) y ciclovoltametrías parciales debidas a los iones sodio o potasio (línea azul) y a los iones sulfato (línea roja). Todas las ciclovoltametrías fueron obtenidas a 0.5 mV/s.

Para los dos electrolitos acuosos Na_2SO_4 y K_2SO_4 , los resultados de las medidas galvanostáticas obtenidas a 1 mA (ó 0.9 mA/cm²) se presentan en las Figuras 4.4 y 4.5, respectivamente. Estas medidas se hicieron en el intervalo total de voltaje (entre -0.2 y 0.8 V vs Ag/AgCl) y en los intervalos parciales entre OCP y 0.8 V (iones sulfato) y entre OCP y -0.2 V (iones sodio o potasio).

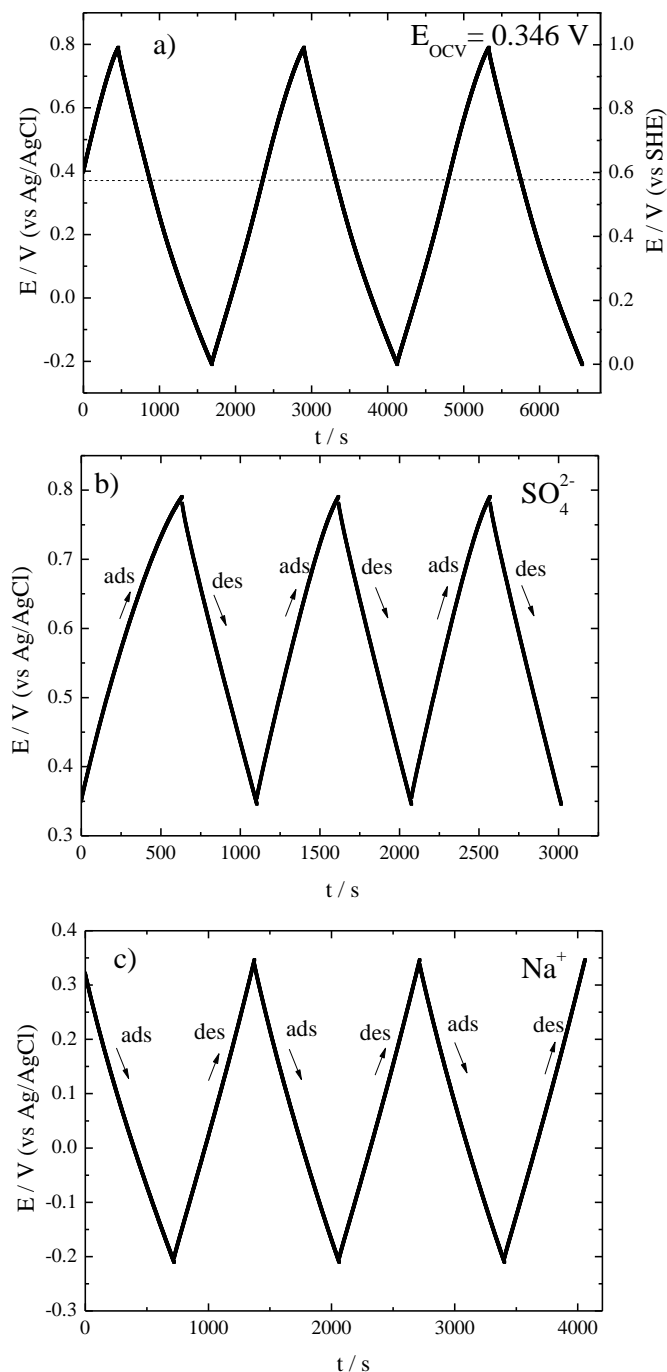


Figura 4.4 (a, b, c). Medidas galvanostáticas a 1 mA obtenidas en celda de tres electrodos y en presencia del electrolito Na_2SO_4 , 1M. Las medidas fueron realizadas en el intervalo total de voltaje, entre -0.2 y 0.8 V para el estudio de la capacidad total (a) y en los intervalos parciales de voltaje: entre OCP y 0.8 V (b) y entre OCP y -0.2 V (c) para el estudio de las contribuciones parciales de los iones.

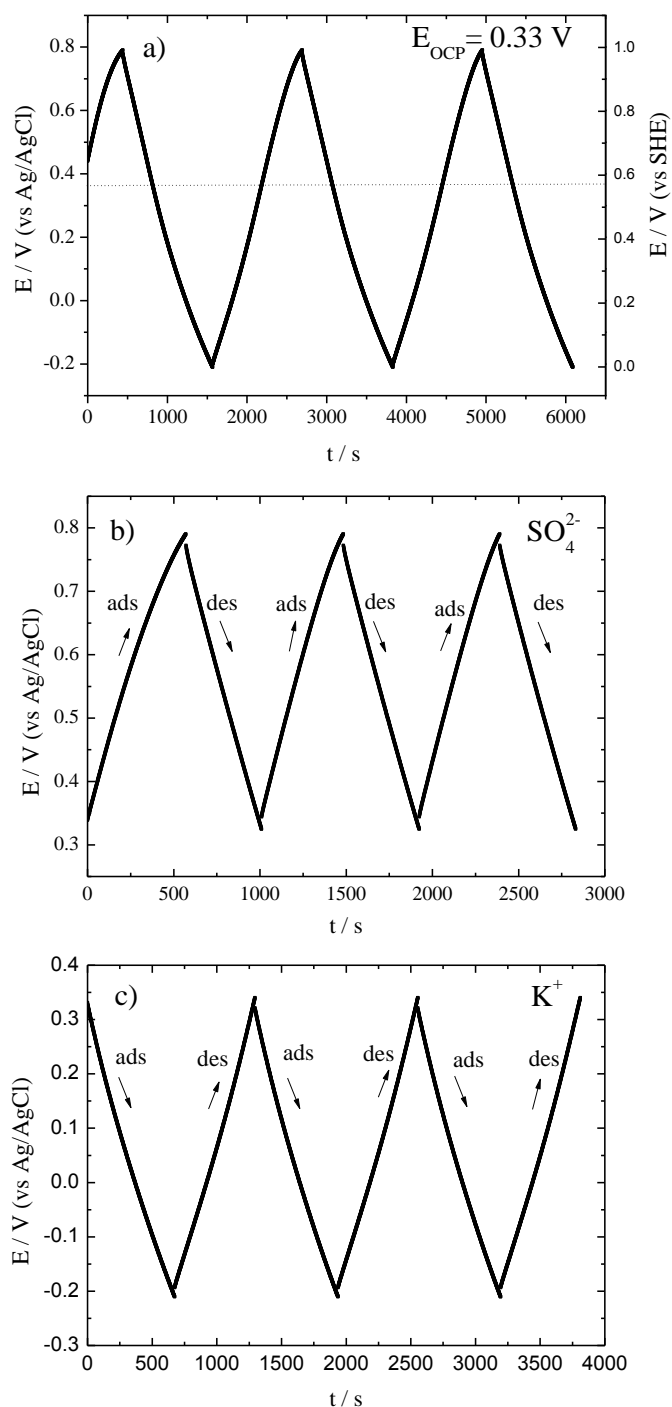


Figura 4.5 (a, b, c). Medidas galvanostáticas a 1 mA obtenidas en celda de tres electrodos y en presencia del electrolito K₂SO₄, 1M. Las medidas fueron realizadas en el intervalo total de voltaje, entre -0.2 y 0.8 V para el estudio de la capacidad total (a) y en los intervalos parciales de voltaje: entre OCP y 0.8 V (b) y entre OCP y -0.2 V (c) para el estudio de las contribuciones parciales de los iones.

En la tabla 4.3 se recogen los resultados experimentales obtenidos a partir de las medidas galvanostáticas. Se han calculado las capacidades parciales de los iones tanto en la electroadsorción (ads) como en la electrodeorción (des) como se comentó anteriormente en el apartado 4.1, (electrolito H_2SO_4). Se observa que para los dos electrolitos, la capacidad (y capacidad específica) debida a los iones sulfatos es muy parecida a la de los iones sodio y potasio. El intervalo de voltaje de aniones y cationes también es similar, sólo ligeramente mayor para los cationes Na^+ y K^+ que para los aniones SO_4^{2-} . Teniendo en cuenta ambos parámetros, es decir capacidad e intervalo de voltaje de esos iones, encontramos que la contribución a la capacidad total de los iones Na^+ (61 %) y K^+ (55%) es ligeramente mayor que la contribución de los iones SO_4^{2-} (39 y 45 %).

Tabla 4.3 Capacidades parciales, C (F), capacidades específicas, C_{esp} (F/g) e intervalos de voltaje ΔV (V) de los iones sulfato, sodio y potasio. Los resultados fueron obtenidos a 1 mA (0.9 mA/cm²).

Na ₂ SO ₄			
	ΔV (V)	C (F)	C_{esp} (F/g)
Desorción SO₄²⁻	0.43	1.05	80
Adsorción SO₄²⁻	0.43	1.18	89
Desorción Na⁺	0.55	1.19	90
Adsorción Na⁺	0.55	1.26	95
K ₂ SO ₄			
	ΔV (V)	C (F)	C_{esp} (F/g)
Desorción SO₄²⁻	0.45	1.11	78
Adsorción SO₄²⁻	0.45	1.35	85
Desorción K⁺	0.53	1.16	93
Adsorción K⁺	0.53	1.20	97

Por otra parte, se ha calculado la capacidad total en descarga C_{cal} , utilizando una ecuación similar a la ecuación (4.3) para los iones correspondientes a estos dos electrolitos, y este valor se ha comparado con el valor de capacidad medido experimentalmente, C . Estos valores están recogidos en la Tabla 4.4. Se observa que hay un buen acuerdo entre ambos valores, experimental y calculado.

Tabla 4.4. Capacidad total medida experimentalmente C (F), capacidad total específica C_{esp} (F/g) medida a 1 mA (0.9 mA/cm^2), capacidad total C_{cal} calculada a partir de la ecuación (4.3) adaptada a los iones de estos electrolitos y capacidad específica calculada $C_{cal-esp}$ (F/g).

Electrolito	C (F)	C_{esp} (F/g)	C_{cal} (F)	$C_{cal-esp}$ (F/g)
Na_2SO_4	1.23	93	1.16	86
K_2SO_4	1.15	92	1.16	93

4.2.2. INTERVALO TOTAL DE VOLTAJE DE 1.5 V.

Es conocido que los electrolitos acuosos formados por disoluciones de sulfato sódico y sulfato potásico pueden trabajar a voltajes de 1.5 V⁵, es decir a voltajes superiores al voltaje de la descomposición del agua (1.23 V). En este trabajo, hemos extendido el voltaje total de trabajo hasta 1.5 V con el fin de comprender cómo afecta este incremento a: (i) los voltajes parciales de trabajo de los cationes y de los aniones y (ii) a la capacidad (y capacidad específica) de cationes y aniones.

En la Figura 4.6 (a, b) se recogen las ciclovoltametrías obtenidas para los dos electrolitos en el intervalo total de voltaje de 1.5 V. La información que encontramos es similar a la obtenida en el intervalo de voltaje de 1V. Los iones sodio y potasio tienen una contribución pseudocapacitiva además de la capacidad de doble capa. Los iones sulfato, por el contrario, solo muestran una contribución de doble capa.

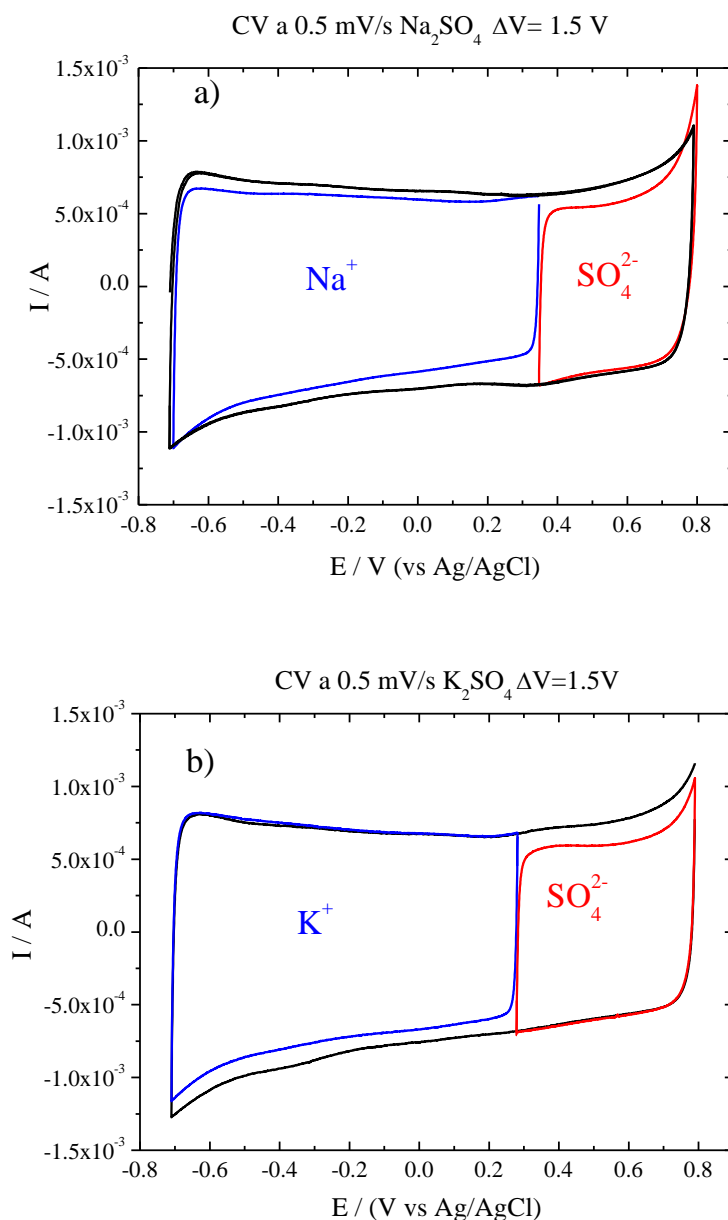


Figura 4.6 (a,b). Ciclovolтамétrías obtenidas para los electrolitos Na_2SO_4 (a) y K_2SO_4 (b). Ciclovolтамétría total (línea negra) y ciclovolтамétrías parciales debidas a los iones sodio o potasio (línea azul) y a los iones sulfato (línea roja). Todas las ciclovolтамétrías fueron obtenidas a 0.5 mV/s.

En las Figuras 4.7 y 4.8 se recogen las medidas galvanostáticas totales y parciales obtenidas a 1 mA para los dos electrolitos en el intervalo total de voltaje de 1.5 V.

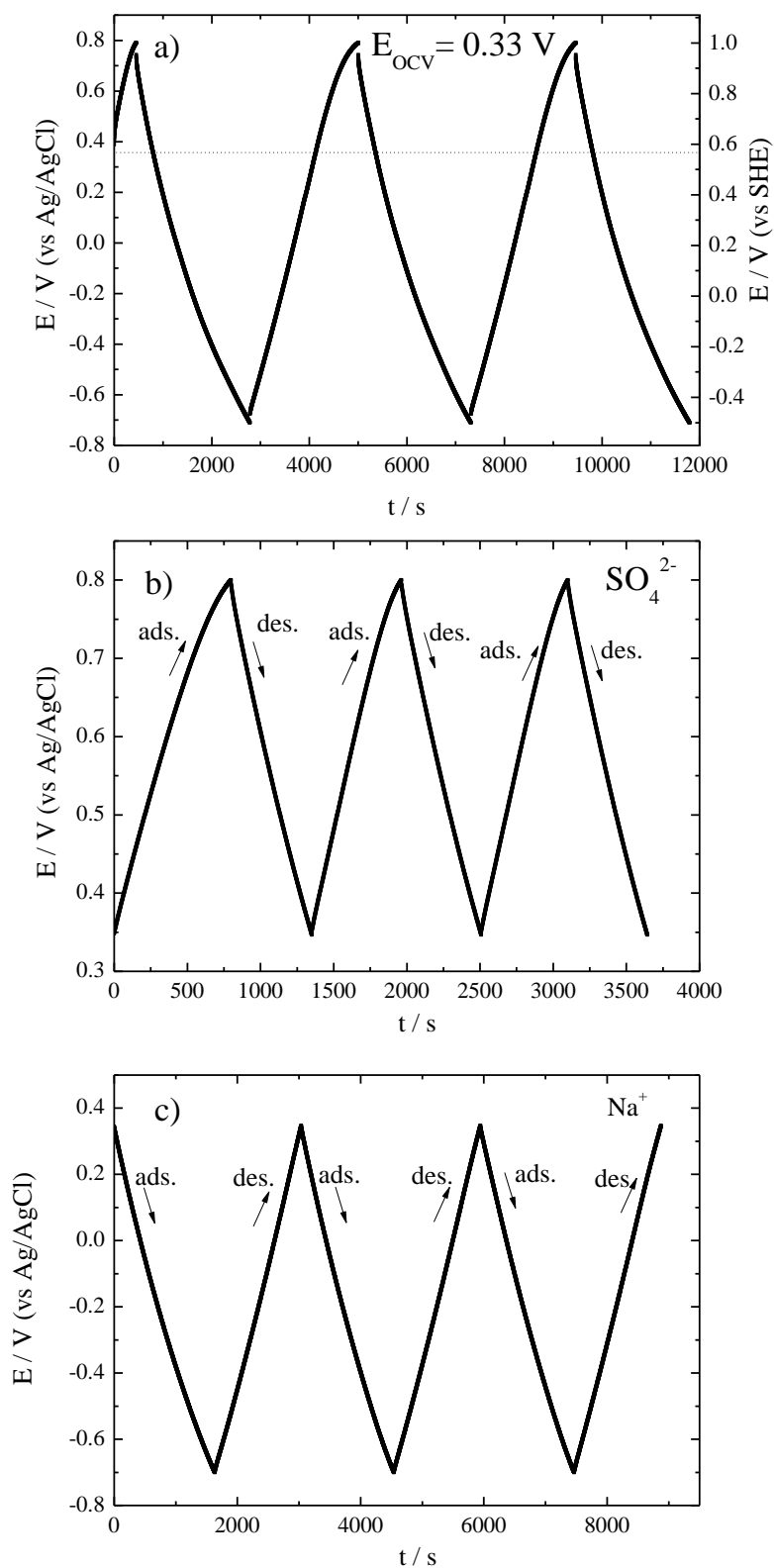


Figura 4.7. (a, b, c). Medidas galvanostáticas a 1 mA obtenidas en celda de tres electrodos y en presencia del electrolito Na_2SO_4 , 1M. Las medidas fueron realizadas en el intervalo total de voltaje, entre -0.2 y 0.8 V para el estudio de la capacidad total (a) y en los intervalos parciales de voltaje: entre OCP y 0.8 V (b) y entre OCP y -0.2 V (c) para el estudio de las contribuciones parciales de los iones.

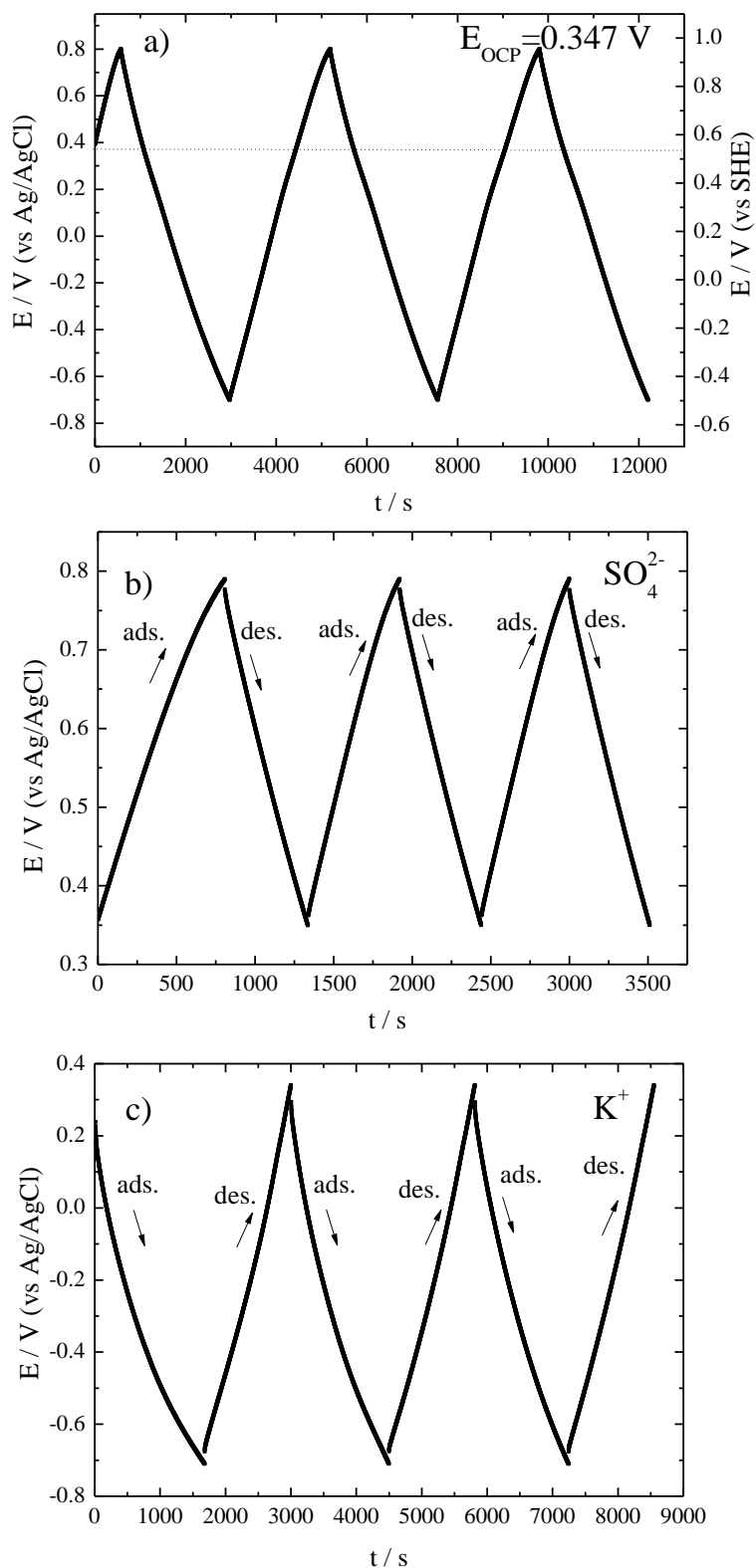


Figura 4.8 (a, b, c). Medidas galvanostáticas a 1 mA obtenidas en celda de tres electrodos y en presencia del electrolito K₂SO₄, 1M. Las medidas fueron realizadas en el intervalo total de voltaje, entre -0.7 y 0.8 V para el estudio de la capacidad total (a) y en los intervalos parciales de voltaje: entre OCP y 0.8 V (b) y entre OCP y -0.7 V (c) para el estudio de las contribuciones parciales de los iones.

A partir de las medidas galvanostáticas, hemos determinado las capacidades debidas a cada uno de los iones, la capacidad total y los voltajes de trabajo de cada ion, de la misma forma que se ha comentado en casos anteriores. Los resultados están recogidos en la Tabla 4.5. De la misma manera que para el intervalo de voltaje de trabajo de 1V, en este caso también hemos calculado la capacidad total y hemos comparado este valor con la capacidad experimental total (Tabla 4.6).

Tabla 4.5. Capacidades parciales, C (F), capacidades específicas, C_{esp} (F/g) e intervalos de voltaje ΔV (V) de los iones sulfato, sodio y potasio. Los resultados fueron obtenidos a 1 mA (0.9 mA/cm^2) en todos los casos El intervalo total de voltaje fue de 1.5 V.

Na ₂ SO ₄			
	ΔV (V)	C (F)	C_{esp} (F/g)
Desorción SO₄²⁻	0.45	1.22	91
Adsorción SO₄²⁻	0.45	1.35	100
Desorción Na⁺	1.04	1.34	100
Adsorción Na⁺	1.04	1.44	107
K ₂ SO ₄			
	ΔV (V)	C (F)	C_{esp} (F/g)
Desorción SO₄²⁻	0.43	1.21	95
Adsorción SO₄²⁻	0.43	1.35	106
Desorción K⁺	1.01	1.29	102
Adsorción K⁺	1.00	1.42	117

Además, hemos comparado la capacidad total calculada con la capacidad total experimental, ambas referidas a la descarga de la celda. Los resultados se recogen en la tabla 4.6.

Tabla. 4.6. Capacidad total medida experimentalmente C (F), capacidad total específica C_{esp} (F/g) medida a 1 mA (0.9 mA/cm^2) y capacidad total C_{cal} calculada a partir de la ecuación (4.3) adaptada a los iones de estos electrolitos y capacidad específica calculada $C_{cal-esp}$ (F/g). El intervalo total de voltaje fue de 1.5 V.

Electrolito	C (F)	C_{esp} (F/g)	C_{cal} (F)	C_{cal} (F/g)
Na₂SO₄	1.58	118	1.55	116
K₂SO₄	1.59	125	1.41	110

Al aumentar la ventana de voltaje desde 1 hasta 1.5 V se observa que:

- El intervalo de voltaje del anión SO_4^{2-} se mantiene prácticamente constante, 0.43-0.45 V, pero el intervalo de voltaje del catión aumenta desde 0.55 V hasta aproximadamente 1 V para ambos cationes, Na^+ y K^+ .
- La capacidad específica de los iones sulfato no cambia prácticamente. Tanto para un intervalo total de voltaje de 1 V como de 1.5 V la capacidad específica de los iones sulfato es $90.6 \pm 10 \text{ F/g}$. El valor constante de la capacidad es consistente con el hecho de que los iones sulfato sólo muestran una capacidad de doble capa.
- La capacidad específica de los iones sodio y potasio aumenta ligeramente al aumentar el intervalo total de voltaje de 1 a 1.5 V. Esto es debido a que en ambos casos hay una pseudocapacidad además de la capacidad de doble capa. El aumento es mayor para los iones sodio (11 %) que potasio (5 %), lo que está de acuerdo con una mayor contribución pseudocapacitiva de los primeros frente a los segundos, tal y como ha sido discutido en el apartado anterior.
- La capacidad debida a los cationes sodio y potasio ($\approx 100 \text{ F/g}$) es del mismo orden que la capacidad debida a los aniones sulfato ($\approx 94 \text{ F/g}$) para un intervalo total de voltaje de 1V. Sin embargo, la contribución de los cationes a la capacidad total es mayor para un intervalo total de voltaje de 1.5 V que para 1V. Esto es una consecuencia del mayor

voltaje de trabajo de los cationes al aumentar el intervalo total hasta 1.5 V. Para un intervalo total de 1.5 V, la contribución a la capacidad total es: 72 % para los iones Na^+ , 74 % para los iones K^+ y 26 % para los aniones SO_4^{2-} .

- La capacidad total experimental (118-125 F/g) para un intervalo total de voltaje de 1.5 V es mayor (94-98 F/g) que para un intervalo total de voltaje de 1 V. Esto es debido a una mayor contribución del catión (Na^+ o K^+) frente al anión SO_4^{2-} al aumentar su voltaje de trabajo.

4.3. ELECTROLITOS BÁSICOS, NaOH Y KOH.

Los hidróxidos de sodio y de potasio disueltos en agua se comportan como electrolitos fuertes, es decir con los aniones y cationes totalmente disociados y rodeados por moléculas de agua^{6,7}.

En este trabajo, hemos preparado disoluciones acuosas de los dos electrolitos con una concentración 1 M. En ambos casos, el pH que medimos fue igual a 12. Para las medidas electroquímicas se utilizó una celda de tres electrodos, en la que la tela de carbono fue el electrodo de trabajo, Hg/HgO fue el electrodo de referencia, y un hilo de platino enrollado en espiral fue el contraelectrodo.

A partir de la ciclovoltametría se comprobó que el OCP es igual a -0.063 V vs Hg/HgO para NaOH y -0.068 V vs Hg/HgO para KOH. En ambos electrolitos, el intervalo total de voltaje es de 0.9 V, entre 0.1 y -0.8 V (Figura 4.9 (a, b)). Tanto los iones sodio como los iones potasio muestran una contribución pseudocapacitiva además de la capacidad de doble capa (distorsión de la forma rectangular en forma de picos de poca altura y muy anchos, pues ocurren en un amplio intervalo de voltaje). Por el contrario, los iones OH^- solamente contribuyen con una capacidad de doble capa (forma rectangular solamente). También se observa que el intervalo de trabajo para los dos electrolitos, queda limitado a 0.9 V. Por encima de 0.1 V vs. Hg/HgO el aumento de intensidad se asocia con desprendimiento de oxígeno. Por debajo de -0.8 V, el aumento de intensidad se asocia con desprendimiento de hidrógeno. Ambos procesos son debidos a las reacciones de descomposición del agua.

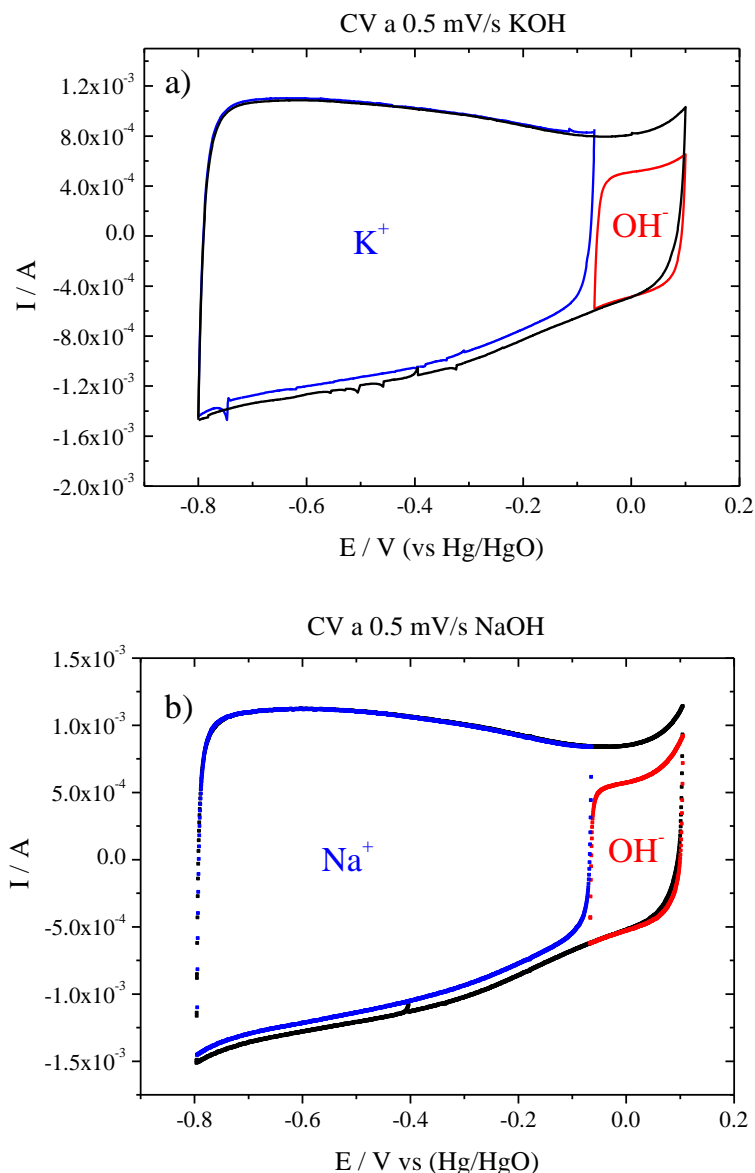


Figura 4.9. (a,b). Ciclovoltametrías obtenidas para los electrolitos KOH (a) y NaOH (b). Ciclovoltametrías totales (líneas negras) y ciclovoltametrías parciales debidas a los iones Na^+ o K^+ (líneas azules) y a los iones OH^- (líneas rojas). Todas las ciclovoltametrías fueron obtenidas a 0.5 mV/s.

De manera similar a los electrolitos ya estudiados, a partir de las medidas galvanostáticas obtenidas a 1 mA (Figuras 4.10 y 4.11) se ha determinado la capacidad total y las capacidades parciales debidas a cada uno de los iones, así como los intervalos de voltaje de trabajo de cationes y aniones (Tabla 4.7). También se ha comparado la capacidad total experimental con la capacidad total calculada (Tabla 4.8).

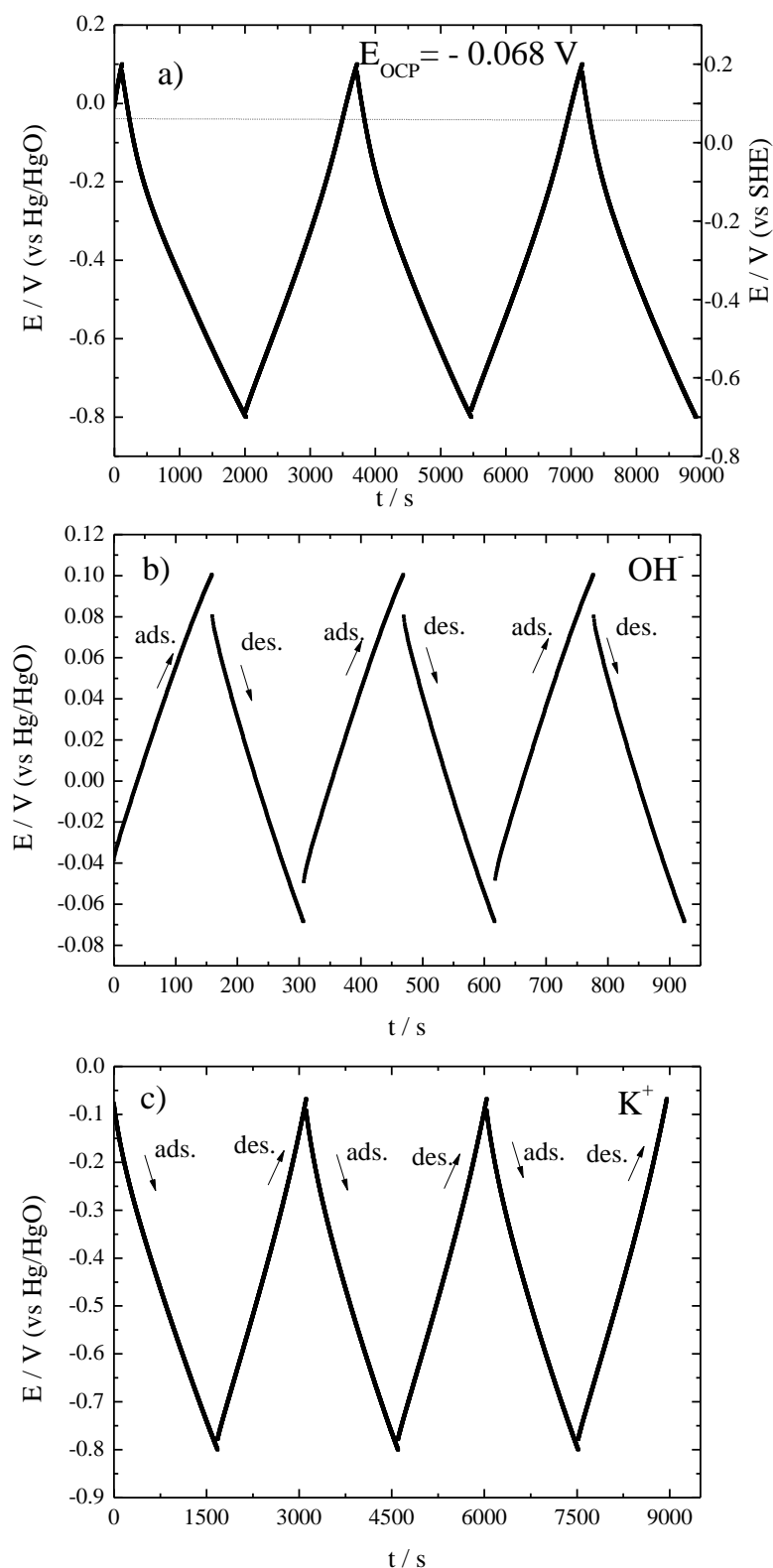


Figura 4.10 (a, b, c). Medidas galvanostáticas a 1 mA obtenidas en celda de tres electrodos y en presencia del electrolito KOH, 1M. Las medidas fueron realizadas en el intervalo total de voltaje, entre -0.8 y 0.1 V para el estudio de la capacidad total (a) y en los intervalos parciales de voltaje: entre OCP y -0.8 V (b) y entre OCP y 0.1 V (c) para el estudio de las contribuciones parciales de los iones.

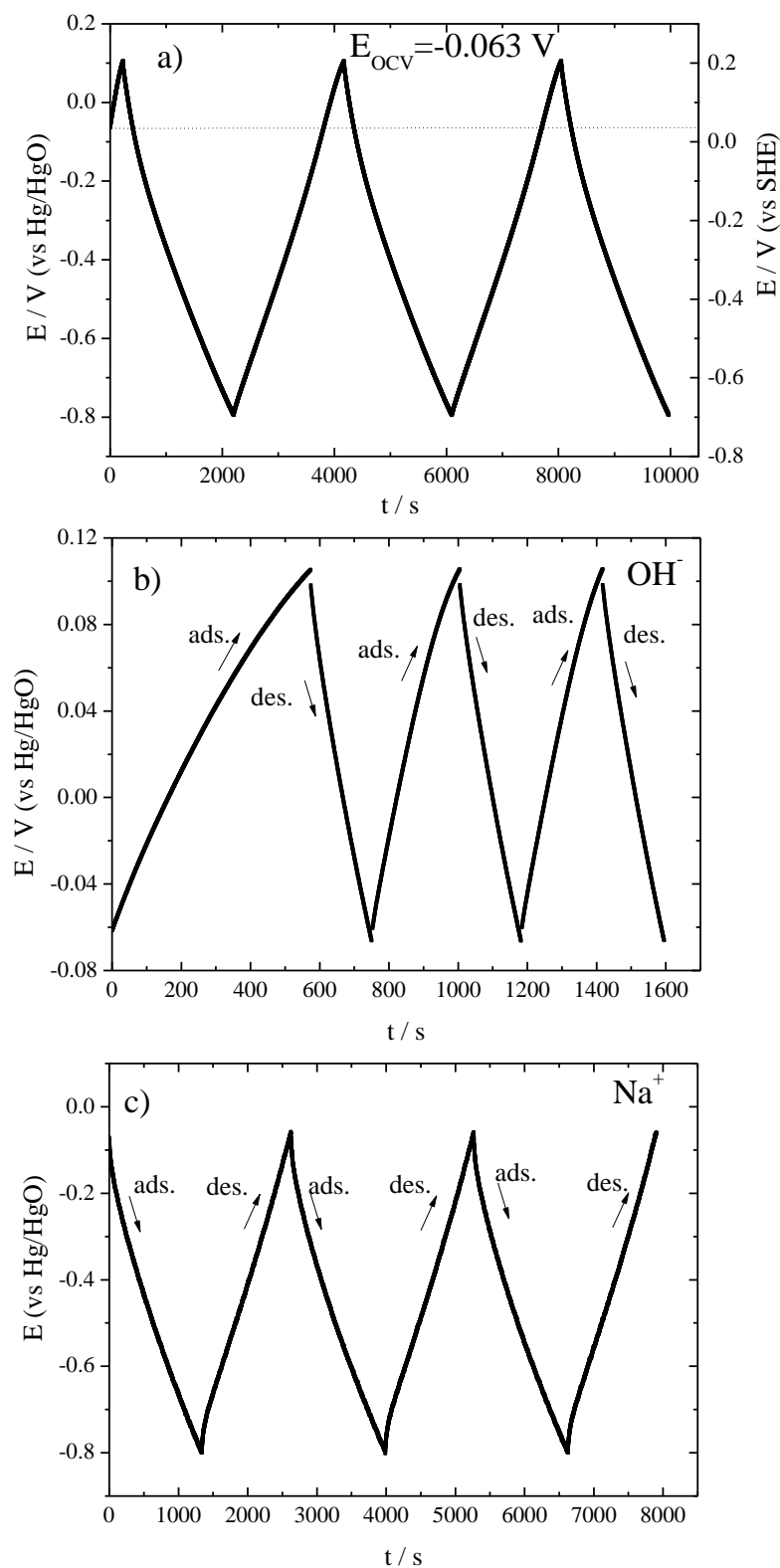


Figura 4.11. (a, b, c). Medidas galvanostáticas a 1 mA obtenidas en celda de tres electrodos y en presencia del electrolito NaOH, 1M. Las medidas fueron realizadas en el intervalo total de voltaje, entre -0.8 y 0.1 V para el estudio de la capacidad total (a) y en los intervalos parciales de voltaje: entre OCP y -0.8 V (b) y entre OCP y 0.1 V (c) para el estudio de las contribuciones parciales de los iones.

Tabla 4.7 Capacidades parciales, C (F), capacidades específicas, C_{esp} (F/g) e intervalos de voltaje ΔV (V) de los iones OH^- , Na^+ y K^+ . Los resultados fueron obtenidos a 1 mA (0.9 mA/cm²) en todos los casos.

NaOH			
	ΔV (V)	C (F)	C_{esp} (F/g)
Desorción OH^-	0.2	1.0	76
Adsorción OH^-	0.2	1.1	80
Desorción Na^+	0.7	1.7	132
Adsorción Na^+	0.7	1.8	139
KOH			
	ΔV (V)	C (F)	C_{esp} (F/g)
Desorción OH^-	0.15	1	70
Adsorción OH^-	0.15	1.1	77
Desorción K^+	0.71	2.0	143
Adsorción K^+	0.71	2.1	149

La capacidad específica en el proceso de descarga obtenida a partir de los procesos parciales dan como resultado que la capacidad debida a los iones OH^- (70-80 F/g) es muy inferior a la debida a los iones Na^+ (139 F/g) y a los iones K^+ (149 F/g) algo reportado para otros carbonos microporosos⁸. La mayor capacidad de los iones Na^+ y K^+ frente a los iones OH^- puede estar asociada al hecho de que los cationes aportan una contribución pseudocapacitiva además de la capacidad de doble capa pero los aniones solo aportan a la capacidad una contribución de doble capa. Se han comparado los valores en descarga para que la descomposición del agua no afecte al valor de la capacidad medida. El intervalo de voltaje de trabajo de los iones Na^+ o K^+

(0.7 V) es muy superior al intervalo de voltaje de los iones OH^- (0.2 V). Las dos características, mayor capacidad y mayor voltaje de trabajo hacen que la contribución a la capacidad total sea mucho mayor para los cationes Na^+ (91 %) y K^+ (92%) que para los aniones OH^- (9-8 %).

Al igual que con los otros electrolitos, se observa un buen acuerdo entre la capacidad total experimental y la capacidad total calculada (Tabla 4.8).

Tabla 4.8. Capacidad total medida experimentalmente C (F), capacidad total específica C_{esp} (F/g) medida a 1 mA (0.9 mA/cm²), capacidad total C_{cal} calculada a partir de la ecuación (4.3) adaptada a los iones de estos electrolitos y capacidad específica calculada $C_{\text{cal-esp}}$ (F/g) .

Electrolito	C (F)	C_{esp} (F/g)	C_{cal} (F)	$C_{\text{cal-esp}}$ (F/g)
NaOH	1.82	138	1.55	118
KOH	1.99	140	1.88	133

4.4. COMPARATIVA DE TODOS LOS ELECTROLITOS.

En la tabla 4.9 se recogen los resultados experimentales relativos a voltajes y capacidades tanto de los aniones y cationes como los valores totales obtenidos para las medidas realizadas a densidad de corriente de 1mA (0.9 mA/cm²). También se recoge la contribución relativa de aniones y cationes a la capacidad total. En relación a este último punto, debemos recordar, tal y como fue descrito en el punto 4.1, que la verdadera referencia en voltaje es ZCP y no OCP que hemos tomado en este trabajo, por lo que las contribuciones relativas a la capacidad total de aniones y cationes deben tomarse como valores aproximados pero que nos permiten comparar unos electrolitos con otros.

Tabla 4.9. Resumen de los resultados experimentales relativos a: OCP vs electrodo de referencia (OCP vs Elec Ref), OCP vs electrodo de hidrógeno estándar (OCP vs SHE), intervalo total de voltaje (ΔV_{total}), intervalo de voltaje de los cationes (ΔV_{+}) y de los aniones (ΔV_{-}) respecto del OCP, capacidad experimental total medida a 1 mA ($C_{1\text{exp total}}$), capacidades experimentales debidas a los cationes (C_{1+}) y a los aniones (C_{1-}), y contribución a la capacidad total de los cationes (Contr +) y de los aniones (Contr -).

Electrolito	OCP									
	vs	OCP								
	Elec	vs	ΔV_{total}	ΔV_{+}	ΔV_{-}	$C_{1\text{exp}}$	C_{1+}	C_{1-}	Contr	Contr
	Ref	SHE	(V)	(V)	(V)	(F/g)	(F/g)	(F/g)	+	-
	(V)	(V)							(%)	(%)
H ₂ SO ₄ , 2M	0.078	0.72	1	0.70	0.26	169	179	91	84	16
Na ₂ SO ₄ , 1M	0.346	0.56	1	0.55	0.44	93	95	80	61	39
Na ₂ SO ₄ , 1M	0.347	0.56	1.5	1.04	0.45	118	107	91	72	28
K ₂ SO ₄ , 1M	0.330	0.54	1	0.56	0.44	92	97	78	55	45
K ₂ SO ₄ , 1M	0.330	0.54	1.5	1.01	0.43	125	117	95	74	26
NaOH, 1M	-0.063	0.03	0.9	0.70	0.20	138	139	70	91	9
KOH, 1M	-0.068	0.03	0.9	0.71	0.15	140	149	77	92	8

Se observa que:

- El valor del OCP referido al electrodo de referencia SHE disminuye progresivamente al pasar de un electrolito ácido a un electrolito quasi-neutro y de éste a un electrolito básico.
- Para un intervalo total de voltaje de aproximadamente 1 V, el intervalo de voltaje de los cationes es mucho mayor que el de los aniones si el electrolito es ácido o básico. Si el electrolito es quasi-neutro, el intervalo de voltaje de los cationes es cercano al de los aniones, solo ligeramente superior para los primeros. Si el intervalo de voltaje total es de aproximadamente 1.5 V, el intervalo de voltaje de los cationes es mayor, aumentando por un factor de casi 2, pero el intervalo de voltaje de los aniones no

cambia. Por tanto, el aumento de intervalo total de voltaje solo afecta al intervalo de voltaje de los cationes.

- La capacidad experimental total es mayor para los electrolitos ácidos y básicos que para los electrolitos neutros. En los dos primeros casos, los cationes tienen una capacidad que es casi el doble que la capacidad de los aniones. Los cationes muestran una clara pseudocapacidad además de una capacidad de doble capa. En los electrolitos neutros, la capacidad de los cationes y de los aniones es similar, solo ligeramente mayor para los cationes. En estos electrolitos los cationes también muestran una pseudocapacidad pero ésta parece ser menos importante. Al aumentar el intervalo de voltaje de los cationes desde 0.55 hasta 1 V la capacidad de los cationes Na^+ o K^+ solo aumenta ligeramente, desde 95 hasta 107 F/g para el Na^+ y desde 107 hasta 117 F/g para el K^+ . Los aniones no muestran contribución pseudocapacitiva en los electrolitos ácidos, neutros y básicos. Los iones SO_4^{2-} tienen una capacidad promedio de 86 F/g. Esta capacidad es similar a la de los aniones HSO_4^- y ligeramente mayor que la de los aniones OH^- .
- La contribución de los cationes a la capacidad total, es decir teniendo en cuenta la capacidad y el intervalo de voltaje, es muy superior para los cationes en los electrolitos ácidos y básicos, en estos electrolitos la contribución del catión es de 84 y 92 %. En los electrolitos neutros la contribución es similar para cationes (55 %) y aniones (45%); solamente se consigue aumentar la contribución de los cationes (72 %) al aumentar el intervalo de voltaje de éstos desde 0.55 hasta 1V.

4.5. CAPACIDAD DE DOBLE CAPA Y PSEUDOCAPACIDAD.

A partir de medidas de capacidad en celdas de dos electrodos, es decir capacidades debidas a la contribución de cationes y aniones del electrolito, se ha estimado la capacidad de doble capa normalizada al área superficial en condiciones estacionarias, es decir a $1\text{mA}/\text{cm}^2$, para los electrolitos H_2SO_4 2M y KOH 1M^{9,10}. Los valores publicados son de $0.10\text{ F}/\text{m}^2$ para el ácido sulfúrico y $0.078\text{ F}/\text{m}^2$ para el hidróxido de potasio. Para los electrolitos Na_2SO_4 , K_2SO_4 y NaOH , no hay valores publicados en la bibliografía. Sin embargo, como los valores publicados para H_2SO_4 y KOH son cercanos entre sí, podemos asumir que para los electrolitos Na_2SO_4 y K_2SO_4 la capacidad normalizada de la doble capa sea un valor promedio de ambos, o sea $0.089\text{ F}/\text{m}^2$. Para el electrolito NaOH podemos asumir el mismo valor que para el electrolito KOH , o sea

0.078 F/m². Teniendo en cuenta estos valores de la capacidad de doble capa normalizada a área superficial y el área superficial de la tela de carbono, que es de 1100 m²/g, se puede estimar la capacidad específica de doble capa aplicando la ecuación:

$$C_{esp\ DL} (F/g) = C_{norm} (F/m^2) \cdot A_{superf} (m^2/g) \quad (4.10)$$

Por otra parte, como la capacidad de doble capa y la pseudocapacidad tienen un origen muy diferente y son magnitudes independientes entre sí, está comúnmente aceptado que la capacidad total es igual a la suma de las dos capacidades, es decir que ambas capacidades se están dispuestas en paralelo¹¹. Por tanto,

$$C_{1exp} = C_1\ DL + C_1\ PS \quad (4.11)$$

Como C_{1exp} medida en una celda de tres electrodos es debida a la contribución de los dos tipos de iones del electrolito, cationes y aniones, y coincide con la capacidad determinada en una celda de dos electrodos, C_{1exp} es la capacidad total. La capacidad C₁ DL se ha estimado aplicando la ecuación (4.10). La capacidad C₁ PS se ha estimado por diferencia, o sea como C_{1exp} - C₁ DL. Los valores de las tres capacidades para todos los electrolitos se han recogido en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Capacidad específica experimental (C_{1exp}) y capacidades específicas estimadas de doble capa (C₁ DL) y de pseudocapacidad (C₁ PS) para todos los electrolitos. Valores de C_{1exp} para el electrolito ácido son los medidos para el intervalo de voltaje total de 1V, para los electrolitos básicos en el intervalo de voltaje de 0.9 V y para los electrolitos neutros en el intervalo de voltaje de 1.5 V.

Electrolito	C _{1exp}	C ₁ DL		C ₁ PS	
	(F/g)	(F/g)	(%)	(F/g)	(%)
H₂SO₄	169	113	67	56	33
Na₂SO₄	118	100	85	18	15
K₂SO₄	127	100	79	27	21
NaOH	138	88	64	50	46
KOH	140	88	63	52	47

Se observa que la contribución pseudocapacitiva es mayor para los electrolitos ácidos y básicos (33-44 %) que para los electrolitos neutros (15-21 %). La mayor parte de la pseudocapacidad es debida a los cationes para los cinco electrolitos, tal y como ya ha sido discutido en apartados anteriores.

4.6. DEPENDENCIA DE LA CAPACIDAD EN FUNCIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE.

Además de las medidas de capacidad realizadas a 1 mA o 0.9 mA/cm², se ha determinado experimentalmente la capacidad de la celda y la capacidad específica de la tela de carbono a corrientes o densidades de corriente mayores que 1 mA o 0.9 mA/cm². En la Figura 4.12 se representa la capacidad específica de la tela de carbono en función de la densidad de corriente para todos los electrolitos. En esta gráfica se han representado dos series de resultados para los electrolitos sulfato de sodio y sulfato de potasio, ya que estos electrolitos fueron medidos en dos intervalos de voltaje total, de 1 V y de 1.5 V.

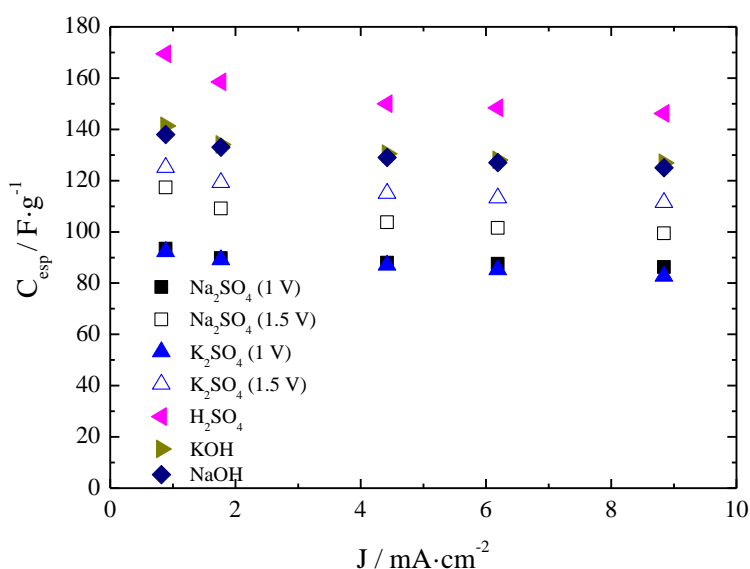


Figura 4.12. Dependencia de la capacidad específica de la tela de carbono en función de la densidad de corriente para todos los electrolitos.

Se observa que todas las dependencias son casi paralelas, lo que significa que la caída de capacidad con la densidad de corriente es similar en todos los casos. Como la caída de capacidad es una consecuencia de la resistencia interna de la celda (ESR), hemos determinado experimentalmente el valor de ESR para todas las celdas. Los valores de ESR obtenidos se recogen en la tabla 4.11. Todos los valores de ESR son similares y están comprendidos en el intervalo 7±2 ohm. Esto explica la similar caída de capacidad que se observa al aumentar la densidad de corriente en la Figura 4.12.

Tabla.4.11 Resistencia de la celda (ESR) para todos los electrolitos. También se recoge el voltaje total de trabajo de cada electrolito.

Electrolito	ΔV_{total} (V)	ESR (Ω)
H₂SO₄	1	9
Na₂SO₄	1	5
	1.5	9
K₂SO₄	1	8
	1.5	9
NaOH	0.9	5
KOH	0.9	9

Medidas de impedancia electroquímica (EIS)

Se han realizado también medidas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) para estudiar las distintas contribuciones que producen como resultado la ESR total de la celda. Este estudio mediante EIS nos ha permitido estudiar las distintas contribuciones en las a la ESR, tanto en la celda electroquímica de 2 electrodos como en la de 3 electrodos. Esta última utilizada en la electrodeposición y posterior caracterización.

En el caso de las celdas de dos electrodos, la mayor contribución a la ESR es debida a la resistencia de contacto electrodo/colector, con valores entre 2 y 4 ohms. La resistencia asociada al electrolito (R_s), en estas celdas de dos electrodos está entre 1 y 1.5 ohm, debido mayoritariamente al diseño de la celda, con un volumen de electrolito y geometría similar a la del dispositivo (supercondensador). Sin embargo, en las celdas de tres electrodos, encontramos mayores valores de resistencia asociada a los distintos electrolitos, con valores entre 2 y 5 ohm, como se aprecia en la Figura.4.13.

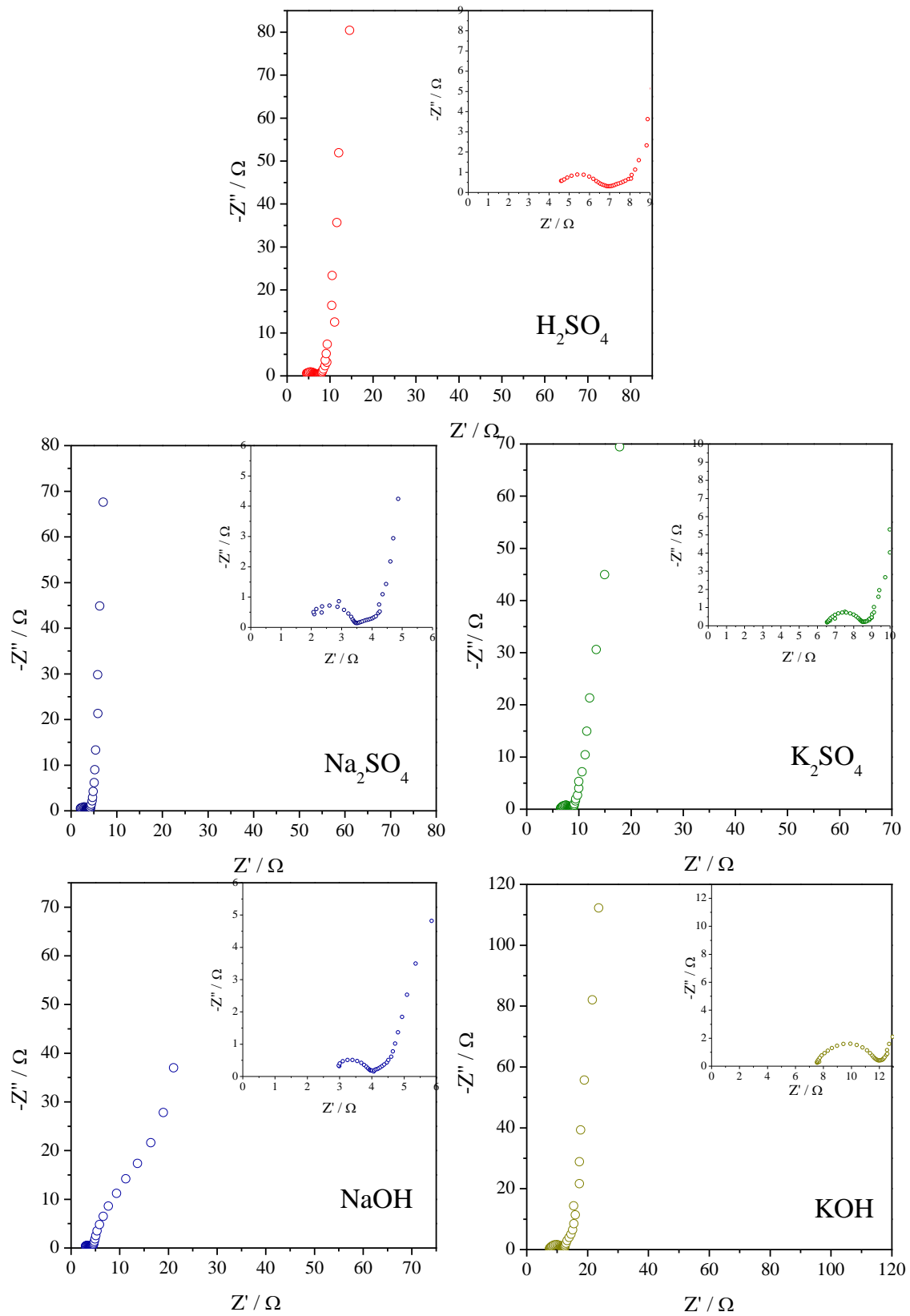


Figura 4.13. Diagrama de impedancias obtenido para la celda de tres electrodos con la tela de carbono como electrodo de trabajo y los diferentes electrolitos.

La resistencia asociada al electrolito se puede determinar en los diagramas de Nyquist, como el valor desde el origen hasta el inicio del semicírculo, es decir, el primer punto de corte con el eje X. Estas resistencias (R_s) tienen valores entre 2 y 7 ohm, ya que el volumen de electrolito en la celda de 3 electrodos es mayor y la distancia del contraelectrodo a la superficie del electrodo, aunque es siempre la mínima posible, queda determinada por la geometría del electrodo de referencia sobre el que va enrollado, por eso existe esa diferencia de valores dependiendo de los distintos RE utilizados. La diferente conductividad de los electrolitos, que depende de tanto de su naturaleza como de la concentración, también es un factor que crea esas diferencias. En cualquier caso, son resistencias de electrolito muy inferiores a las obtenidas con celdas de 3 electrodos comerciales (10-15 ohms) y han permitido una buena caracterización de las muestras estudiadas.

Teniendo en cuenta que la resistencia del electrolito se puede reducir significativamente hasta 1-2 ohms con la celda de dos electrodos, la mayor contribución a la ESR en este caso se debe a la resistencia de contacto entre la tela de carbono y el colector de corriente A modo de ejemplo se muestra un diagrama de impedancias para los diferentes electrolitos (Figura 4.13). La resistencia debida al contacto entre electrodo/colector está relacionada con el diámetro del semicírculo que se observa en estos diagramas de Nyquist. Este resultado está de acuerdo con los resultados publicados para otros materiales de carbono que actúan como electrodos. Las contribuciones debidas a la difusión de las especies electroactivas se ven reflejadas en la respuesta lineal a 45° que aparece después del semicírculo, denominada como difusión de Warburg. En todos los casos aparece en un rango de frecuencias reducido y con unos valores bajos por lo que los procesos de difusión no contribuyen significativamente a la ESR.

Se ha calculado la densidad de energía (W) y densidad de potencia (P) para la tela de carbono en los cinco electrolitos. La densidad de energía se ha calculado aplicando la ecuación $W = \frac{1}{2} \cdot C_{esp} \cdot V^2$, siendo C_{esp} la capacidad específica de la tela de carbono en F/g medida a cada una de las densidades de corriente y V el intervalo de voltaje debido a la respuesta capacitiva a cada corriente. La densidad de potencia se ha calculado aplicando la ecuación $P = W/t_d$. Donde t_d es el tiempo de descarga de la celda a cada corriente aplicada. En la Figura 4.14 se ha representado la densidad de potencia (P) frente a la densidad de energía (W), ambas magnitudes en escalas logarítmicas, obteniendo como resultado lo que se conoce como el diagrama o *plot* de Ragone.

Para la tela de carbono en los cinco electrolitos se ha calculado la densidad de energía aplicando la ecuación $W = \frac{1}{2} \cdot C_{esp} \cdot V^2$, siendo C_{esp} la capacidad específica de la tela de

carbono en F/g) medida a cada una de las densidades de corriente y V el intervalo de voltaje debido a la respuesta capacitiva a cada corriente. La densidad de potencia se ha calculado aplicando la ecuación $P = W/t_d$. Donde t_d es el tiempo de descarga de la celda a cada corriente aplicada. En la Figura 4.14 se ha representado la densidad de potencia frente a la densidad de corriente P frente a W , ambas magnitudes en escalas logarítmicas.

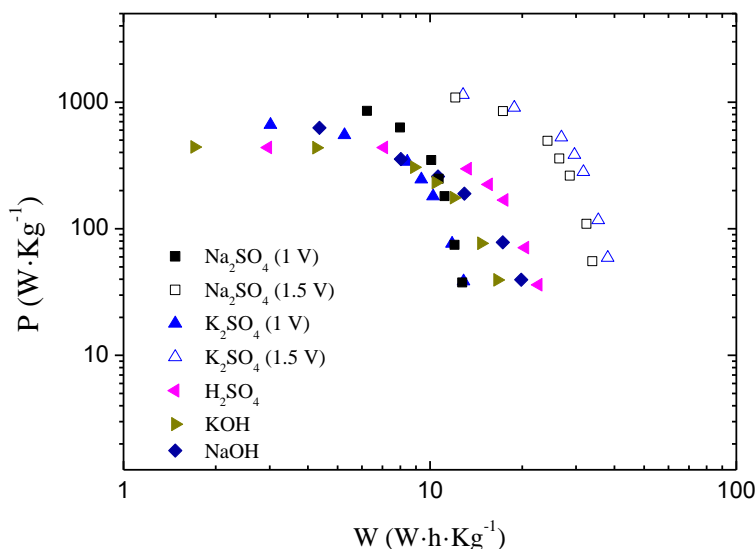


Figura 4.14 Diagrama de Ragone para los diferentes electrolitos en los intervalos de voltaje medidos.

Se observa que los electrolitos formados por las disoluciones de Na_2SO_4 y K_2SO_4 , que permiten un voltaje de trabajo de hasta 1.5 V, son los que muestran mayores valores de densidad de energía. Esto se debe principalmente a que el voltaje de trabajo es un término elevado al cuadrado en el cálculo de la densidad de energía. En este caso, aunque las capacidades específicas en ambos electrolitos, Na_2SO_4 y K_2SO_4 , son las menores de todos ellos, 118 y 125 F/g, respectivamente; sin embargo el efecto del sobrepotencial que permite trabajar hasta 1.5 V sin descomposición de electrolito, hace que los menores valores de capacidad específica se vean compensados con el mayor potencial de trabajo. Con estos electrolitos (Na_2SO_4 y K_2SO_4) y la tela de carbono como material de electrodo se podrían obtener supercondensadores con unas densidades de energía entre 34 y 38 Wh Kg^{-1} , operando a 1.5 V.

Comparando los valores de densidad de energía para todos los electrolitos, con un voltaje de trabajo de 1V, se observa el supercondensador capaz de almacenar y liberar mayor densidad

de energía sería aquel formado por la tela de carbono y una disolución de H_2SO_4 , 2M como electrolito. Este electrolito, debido a la elevada capacidad específica que proporciona debió a su contribución pseudocapacitiva, proporciona una densidad de energía de 22.6 Wh Kg^{-1} . Densidad de energía superior a los 19.9 y 16.6 Wh Kg^{-1} que proporcionan los electrolitos, NaOH y KOH, respectivamente y muy superior a los 12.9 y 12.7 Wh Kg^{-1} aportados por los electrolitos, Na_2SO_4 y K_2SO_4 .

En cuanto a la densidad de potencia, los valores más altos se obtienen con los electrolitos Na_2SO_4 y K_2SO_4 , operando a un voltaje de trabajo desde 0 hasta 1.5 V. En este caso, como las densidades de energía son muy superiores, la relación con el tiempo de descarga (t_d) es favorable.

Comparando los electrolitos operando a un voltaje de trabajo desde 0 hasta 1 V, se observa que:

- La densidad de energía es ligeramente superior para los electrolitos ácidos y básicos que para los electrolitos neutros, de acuerdo con la mayor capacidad específica de los primeros.
- La densidad de potencia es similar para todos los electrolitos, de acuerdo con la similar retención de capacidad en función de la corriente (Figura 4.12).

4.7. ANÁLISIS DE LA TELA DE CARBONO DESPUÉS DE LAS MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS.

Con el microscopio electrónico de barrido y mediante EDS se han analizado las fibras de carbono que constituyen la tela de carbono después de haber sido realizadas las medidas electroquímicas. A modo de ejemplo se han elegido los electrolitos acuosos Na_2SO_4 y KOH , ambos de concentración 1 M, para mostrar los resultados obtenidos.

La Figura 4.15 muestra el perfil de línea obtenido sobre una fibra de carbono de la tela, después de la caracterización electroquímica en Na_2SO_4 , 1M. Se observa que aparecen los elementos Na y S a lo largo del diámetro de la fibra, lo que pone en evidencia que el electrolito acuoso ha penetrado en el interior de la fibra de carbono durante las medidas electroquímicas. La naturaleza porosa de la fibra de carbono, tal y como ha sido descrita en un capítulo anterior, facilita que los iones del electrolito penetren hasta su interior. Este resultado demuestra que la formación de la doble capa electroquímica y los procesos pseudocapacitivos, se han realizado no solo en la superficie externa de la fibra sino también en su interior, como corroboran los valores de capacidad específica obtenidos.

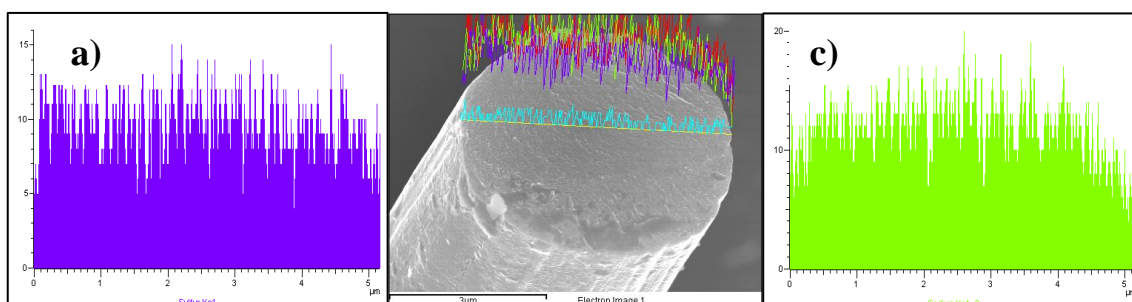


Figura 4.15 (a, b, c). (b) Perfiles de línea realizados en la sección de una fibra de carbono de la tela, después de la caracterización electroquímica en Na_2SO_4 , 1M. (a y c) Contenidos de S (a-morado) y Na (c-verde) detectados en todo el diámetro de la fibra.

En relación al electrolito acuoso KOH , la figura 4.16 muestra el perfil de línea de una fibra de carbono que constituye la tela después de haber sido realizadas las medidas electroquímicas. Los resultados experimentales ponen de manifiesto que los iones potasio se han incorporado dentro de la fibra de carbono, lo que también es consecuencia de la naturaleza porosa de la fibra.

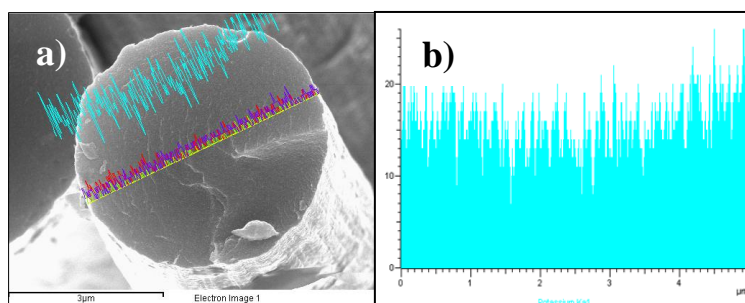


Figura 4.16 (a, b). Perfil de línea del contenido de K detectado (b) a lo largo de la sección de la fibra que se muestra en la micrografía (a).

En base a los resultados obtenidos, podemos afirmar que los iones del electrolito penetran hasta el interior de las fibras de carbono durante las medidas electroquímicas.

4.8. CONCLUSIONES.

De todos los electrolitos estudiados, se ha comprobado que el electrolito acuoso que permite obtener mayores valores de capacidad específica con la tela de carbono como material de electrodo es el ácido sulfúrico (169 F/g), después los hidróxidos de potasio (140 F/g) y de sodio (138 F/g) y finalmente los sulfatos de sodio (118 F/g) y de potasio (125 F/g) .

Se ha encontrado que los cinco electrolitos acuosos proporcionan una contribución pseudocapacitiva además de contribución de doble capa a la capacidad total. En todos los casos la pseudocapacidad está asociada con el catión del electrolito. La contribución pseudocapacitiva es mayor para los electrolitos ácidos y básicos que para los electrolitos neutros. En estos últimos, la contribución pseudocapacitiva aumenta al aumentar el intervalo total de voltaje desde 1 hasta 1.5V.

En los electrolitos neutros (K_2SO_4 y Na_2SO_4) la ampliación del voltaje total de trabajo hasta 1.5 V hace que la densidad de energía y la densidad de potencia aumenten. Los valores de densidad de energía y densidad de potencia son incluso mayores que los valores de los electrolitos ácidos y básicos.

-
- ¹ Perrin, D. D., *Ionization Constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution*, Second Edition, Pergamon, Oxford, 1982.
- ² M. P. Bichat, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin. High voltage supercapacitor built with seaweed carbons in neutral aqueous electrolyte *Carbon*, 48 (2010) 4351.
- ³ Lee, H. Y.; Goodenough, J. B. *Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte*, *J. Solid State Chem.*, 144 (1999) 220.
- ⁴ Pang, S. C.; Anderson, M. A.; Chapman, T. W. *Novel Electrode Materials for Thin-Film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol-Gel Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide*, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 444.
- ⁵ L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin. *A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6 V by using a neutral aqueous solution*. *Electrochemistry Communications*. 12 (2010) 1275.
- ⁶ E. F. Aziz, N. Ottosson, M. Faubel, I. V. Hertel, B. Winter., *Interaction between liquid water and hydroxide revealed by core-hole de-excitation*, *Nature*, 455 (2008) 89.
- ⁷ Y. Marcus., *A simple empirical model describing the thermodynamics of hydration of ions of widely varying charges, sizes, and shapes*, *Biophysical Chemistry*, 51 (1994) 111
- ⁸ Raymundo-Piñero, E.; Kierzek, K.; Machnikowski, J.; Beguin, F. *Relationship between the Nanoporous Texture of Activated Carbons and Their Capacitance Properties in Different Electrolytes*, *Carbon*, 44 (2006) 2498.
- ⁹ Barranco, v., Garcia-gomez, a., Kunowsky, m.^b, Linares-Solano, A, Ibañez, J., king, m., Rojo, J.M.. *The contribution of sulfate ions and protons to the specific capacitance of microporous carbon monoliths*. *j. power sources.*, 262 (2014) 23.
- ¹⁰ Garcia-Gomez A., Barranco V., Moreno-Fernandez, G, Ibañez J., Centeno T.A., Rojo J.M., *Correlation between capacitance and porosity in microporous carbon monoliths J. . Physical Chem. C*, 118 (2014) 5134.
- ¹¹) M. Kunowsky, A. Garcia, V. Barranco, JM. Rojo, J. Ibanez, J, D. Carruthers, A.Linares, *Dense carbon monoliths for supercapacitors with outstanding volumetric capacitances.*, *Carbon*, 68, (2014) 553.

5. ELECTRODEPOSICIÓN DE LOS ÓXIDOS DE COBALTO Y DE MANGANESO A PARTIR DE LOS CORRESPONDIENTES SULFATOS

El objetivo de este capítulo es obtener materiales de electrodo utilizando como soporte o sustrato la tela de carbono estudiada en los capítulos anteriores. Para ello se han depositado distintos óxidos de metales de transición sobre la tela de carbono con el objetivo de aumentar la capacidad específica del material. De esta forma la capacidad del nuevo material de electrodo contará además de con la capacidad inherente a la tela de carbono, con la contribución pseudocapacitiva aportada por el óxido.

Se sabe que algunos óxidos de metales de transición almacenan energía mediante un proceso pseudocapacitivo parecido al de una batería pero mostrando la respuesta eléctrica del supercondensador. El óxido de rutenio amorfo, generalmente denominado $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ es un buen material de electrodo para supercondensadores. Este óxido muestra en medio acuoso una ventana de potencial amplia (1.1 V), una elevada capacidad específica (>700 F/g), una alta conductividad eléctrica que hace que la retención de capacidad al aumentar la corriente sea alta y una elevada ciclabilidad. Sin embargo, su elevado coste y su toxicidad han potenciado la búsqueda de otros óxidos que tengan prestaciones electroquímicas similares al $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pero que sean más económicos y menos tóxicos. Como alternativa, muchas investigaciones han sido dirigidas hacia el óxido $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^{1,2,3,4,5,6}. Este material es menos caro y además, es más respetuoso con el medio ambiente. Sin embargo, presenta como principal desventaja su baja conductividad eléctrica, por lo que es necesario depositar dicho material sobre un sustrato metálico o de carbono con buena conductividad electrónica para que pueda funcionar correctamente como electrodo de un supercondensador. Habitualmente se ha preparado el óxido $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ por un método químico, generalmente a partir de la reducción de KMnO_4 ⁷, o por un método electroquímico a partir de varios precursores como nitratos, cloruros o sulfatos de manganeso. Como soporte o sustrato se han utilizado metales como por ejemplo níquel⁸ o cobre, y también algunos materiales de carbono^{9,10,11,12}. En relación a la tela de carbono y al óxido $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, hay un trabajo previo¹³ pero el método de preparación es diferente al método utilizado en este capítulo. El óxido de Mn a pesar de ser, en teoría, una de las opciones más prometedoras como material de electrodo, es necesario mejorar su estabilidad frente al ciclado. Por esa razón se ha considerado la adición de otros óxidos metálicos como por ejemplo óxidos de cobalto^{14,15}, con mejor conductividad eléctrica que los óxidos de manganeso.

En este capítulo se estudiará la electrodeposición de los óxidos de Mn y de Co por separado, a partir de precursores basados en disoluciones acuosas de los correspondientes sulfatos y también se estudiará la electrodeposición conjunta y secuencial de los dos óxidos sobre la tela de carbono. Como electrolito se utilizará una disolución acuosa de KOH, pues los óxidos de Mn

y Co son estables en ese electrolito. La disolución acuosa de Na_2SO_4 , generalmente utilizada para el óxido de Mn, no puede ser utilizada para el óxido de Co pues éste es inestable en ese medio.

5.1. ESTUDIO PRELIMINAR PARA LA ELECTRODEPOSICIÓN DE LOS ÓXIDOS METÁLICOS.

En primer lugar se realizó un primer estudio para seleccionar los óxidos que ofrecían mejores condiciones para ser electrodepositados en base a sus potenciales redox. Se seleccionaron entre diferentes óxidos metálicos (Níquel, Vanadio, Ytrio, Cobalto y Manganeso) y diferentes precursores (cloruros, sulfatos y acetatos) como candidatos para la electrodeposición. De tal manera que en la caracterización electroquímica de éstos óxidos como material de electrodo se comprobó que los mejores valores de capacidad para un amplio rango de voltaje se obtuvieron para los óxidos de cobalto y manganeso, siendo los mejores resultados los obtenidos a partir de los correspondientes sulfatos, como se puede observar en las ciclovoltametrías que se muestran en la figura 5.1.

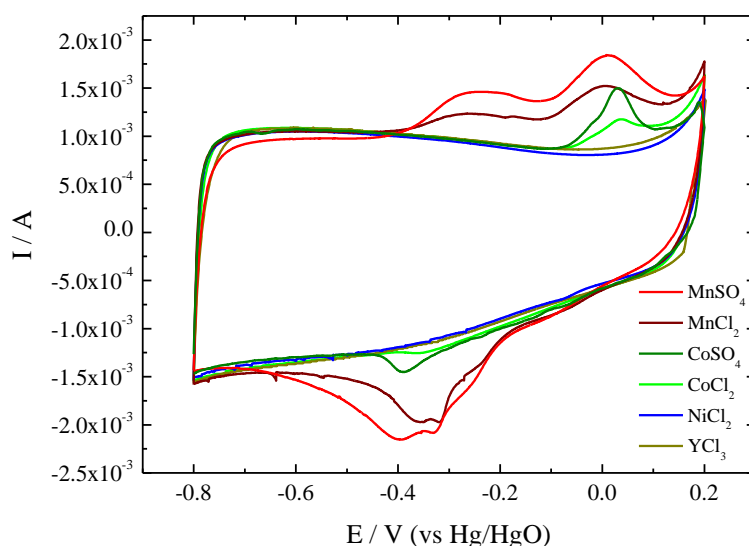


Figura 5.1. Ciclovoltametrías obtenidas para los electrodos formados por la tela de carbono con diferentes óxidos metálicos de Mn, Co, Ni e Y, electrodepositados a partir de precursores acuosos de cloruros y sulfatos.

5.2. PREPARACIÓN DEL ELECTRODO ÓXIDO METÁLICO/TELA DE CARBONO.

Para la obtención de los materiales de electrodo se prepararon disoluciones acuosas, de concentración 0.1 M, de sulfato de manganeso (MnSO_4) y sulfato de cobalto (CoSO_4), las cuales se emplearon como precursores en la electrodeposición de los diferentes óxidos.

Para la electrodeposición de los óxidos sobre la tela de carbono se cortaron secciones circulares de la tela de carbono, con un diámetro de 12 mm y un peso de aproximadamente 12 mg por pieza. Las piezas circulares se introdujeron en las disoluciones acuosas de los correspondientes sulfatos y se aplicó vacío primario durante 30 minutos para favorecer la infiltración de los iones en disolución en el interior de tela de carbono. El volumen de la disolución introducido en la celda fue de 4.5 ml.

La electrodeposición de los óxidos se realizó en celda de tres electrodos, en los que la tela de carbono actúa como electrodo de trabajo, Ag/AgCl fue el electrodo de referencia y un hilo de oro enrollado en espiral se utilizó como contraelectrodo. La disolución acuosa de sulfato de Mn y/o Co fue el electrolito. La electrodeposición se realizó mediante un proceso potenciodinámico en el que a través de una voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 0.5 mV/s, se realiza un barrido catódico hasta -0.8 V desde el potencial en circuito abierto (OCP) y después un barrido anódico hasta volver a alcanzar un potencial de circuito abierto.

En la Figura 5.2 se muestran las ciclovoltametrías obtenidas para la electrodeposición de los óxidos de Mn y de Co. El valor de OCP es 0.30 V para el electrolito MnSO_4 y 0.35V para el electrolito CoSO_4 . En ambos casos la ciclovoltametría se realizó entre el OCP y -0.8 V. Por debajo de -0.8 V se produce un aumento importante de la intensidad asociado con la descomposición del agua para dar lugar a la formación de hidrógeno.

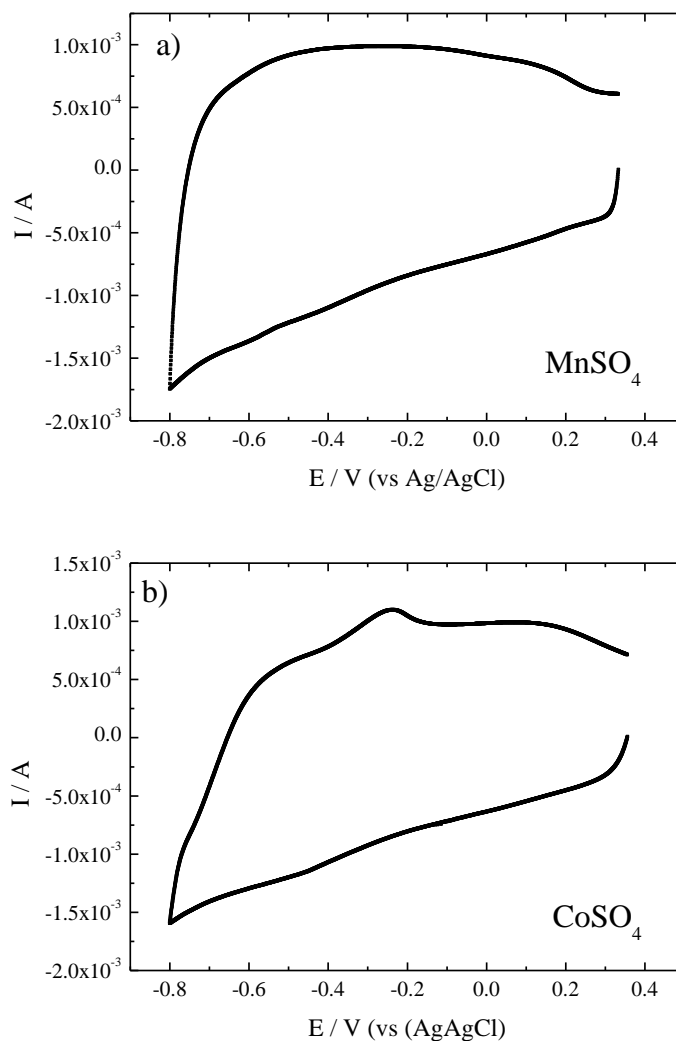


Figura 5.2 Ciclovoltametrías correspondientes a la electrodeposición a partir de MnSO₄ (a) y a partir de CoSO₄ (b).

Una vez finalizado el proceso de electrodeposición, las muestras constituidas por la tela de carbono y los óxidos depositados fueron tratadas térmicamente a 120 °C durante 2 horas al aire.

Con el objetivo de aumentar la masa de óxido electrodepositado sobre la tela de carbono, se prepararon varias muestras aumentando el número de ciclos de electrodeposición, concretamente 3 y 6 ciclos para cada uno de los óxidos. En la Tabla 5.1 se recogen los contenidos de óxido electrodepositado cuando se aplican esos ciclos acumulativos. Se ha calculado la cantidad de óxido electrodepositado por diferencia de pesadas de la tela de carbono antes y después de la electrodeposición. El contenido aumenta hasta un 12 % en peso para el óxido de Mn y hasta un 17 % para el óxido de Co. Sin embargo el hecho de que no

aumente la capacidad específica al aumentar el contenido del óxido, tal y como se verá más adelante, nos ha llevado a ensayar una combinación de los dos óxidos sobre la tela de carbono.

Tabla 5.1. Contenido del óxido para las muestras de CoSO_4 y MnSO_4 obtenidas acumulando diferente números de ciclos de electrodeposición.

Muestra	Óxido (% peso)
Co - 1c	8.1
Co - 3c	14
Co - 6c	17
Mn - 1c	8.2
Mn - 3c	12.2
Mn - 6c	12

A parte de la electrodeposición individual del óxido de Mn y de Co, la electrodeposición conjunta de los dos óxidos se ha realizado bien mediante una electrodeposición simultánea o mediante una electrodeposición consecutiva en dos etapas, primero un óxido y después el otro. Las muestras preparadas con óxidos conjuntos han sido:

- **MnCo50:** Electrodeposición simultánea de los óxidos Mn y Co, con 1 ciclo, a partir de una disolución de sulfato de manganeso y otra de sulfato de cobalto en proporción volumétrica 1:1. El volumen de cada disolución fue de 2.25 ml. Finalizada la preparación de la muestra, ésta se trató a 120 °C durante 2 h al aire.
- **MnCo:** Primero se realizó la electrodeposición del óxido de Mn, con un ciclo. El volumen del precursor fue de 4.5 ml. Se aplicó el tratamiento térmico sobre la muestra. Después se realizó la electrodeposición del óxido de Co, también con 1 ciclo, y volumen del precursor de 4.5 ml. Se aplicó de nuevo el tratamiento térmico.
- **CoMn:** El procedimiento es igual que para la muestra MnCo pero en este caso se realizó primero la electrodeposición del óxido de Co y después la del óxido de Mn.

Las voltametrías cíclicas de las tres muestras se recogen en la Figura 5.3. En este trabajo más que el estudio detallado de los distintos procesos que se producen durante la electrodeposición, se ha centrado el estudio en la preparación de nuevos electrodos con capacidades específicas mayores que la capacidad específica de la tela de carbono.

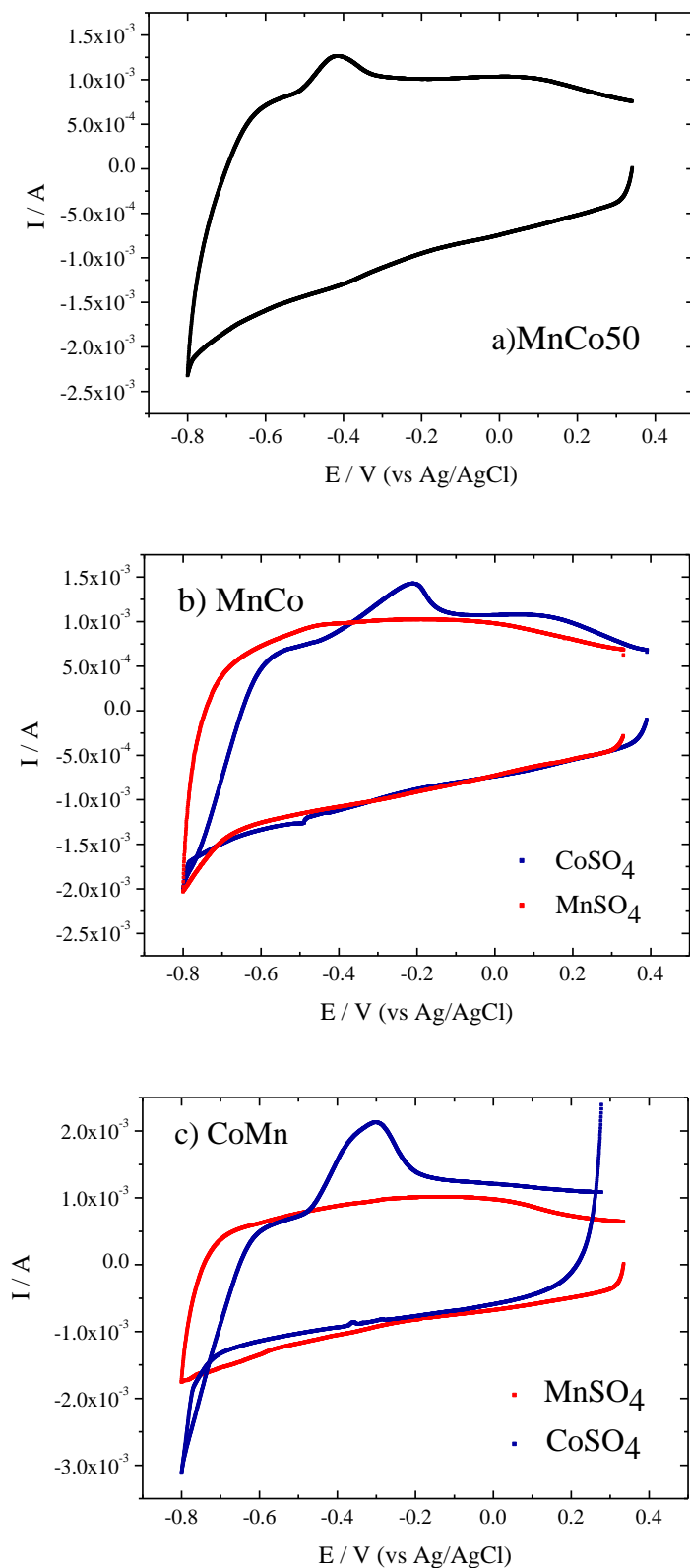


Figura 5.3 Ciclovoltametrías correspondientes a la electrodeposición de los óxidos de Mn y Co en las muestras MnCo50 (a), MnCo (b) y CoMn (c).

En cada muestra, el contenido del óxido de nuevo se ha deducido a partir de la diferencia de peso entre la muestra que tiene el óxido u óxidos depositados y el peso de la tela de carbono sola (Tabla 5.2). Para la elaboración de estas muestras se ha obtenido que la mayor cantidad de óxido depositado es para la muestra de CoMn, con un 12 % en peso. Las muestras restantes tienen un contenido de óxido de aproximadamente 8% en peso, incluidas las muestras que solo contienen uno de los dos óxidos. Más adelante se estudiará la composición relativa de los dos óxidos en las tres muestras, MnCo50, MnCo y CoMn.

Tabla 5.2. Contenido del óxido para las muestras que fueron preparadas por electrodeposición de 1 ciclo.

Muestra	Óxido (% en peso)
Mn-1c	8.2
Co-1c	8.1
MnCo50	7.3
MnCo	8.8
CoMn	12

5.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ÓXIDO METÁLICO / TELA DE CARBONO.

5.3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Con el objetivo de determinar la estructura de los diferentes óxidos depositados se analizaron las muestras por difracción de rayos X. En la figura 5.4 se recogen los diagramas de difracción de rayos X para cada una de las muestras preparadas así como el difractograma de la tela de carbono sin electrodepositar. El difractograma de la tela de carbono muestra dos picos anchos característicos de materiales poco cristalinos típico de materiales de carbono^{16,17}. Cuando observamos los restantes diagramas respecto de la tela de carbono original, observamos que son muy similares al de la tela de carbono sola. Este hecho sugiere que los óxidos de Mn y/o Co electrodepositados sobre la tela de carbono son óxidos poco cristalinos (o amorfos) o que la intensidad de los picos debidos a esos óxidos es muy baja debido al bajo contenido de los óxidos depositados. En cualquier caso, los diagramas de difracción de rayos X no nos permiten

identificar exactamente la estructura cristalina de los óxidos electrodepositados, a pesar de que por microscopía SEM se observan los óxidos depositados tal y mediante XPS se determinará su composición como se discutirá más adelante.

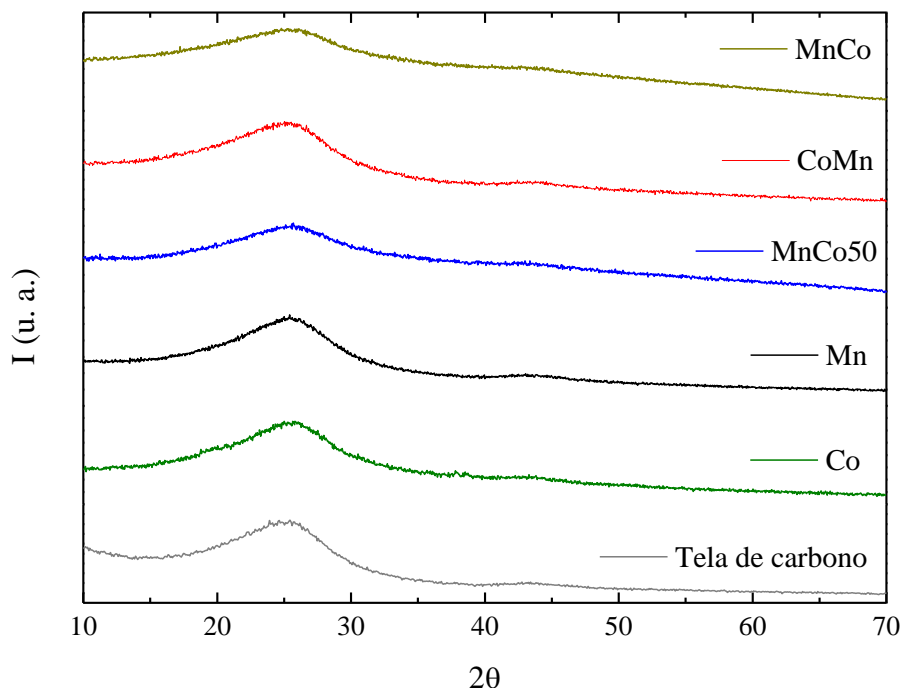


Figura 5.4 Diagramas de difracción de rayos X para todas las muestras preparadas junto a la tela de carbono.

5.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

A pesar de que por difracción de rayos X no se obtiene información relevante acerca de la presencia de óxidos en la muestra cuando se observan las muestras por microscopía de barrido SEM se comprueba la presencia de dichos óxidos. Se analizaron las diferentes muestras, y se ha comprobado que existen diferencias en la morfología y distribución de los distintos óxidos depositados sobre la tela de carbono.

En la Figura 5.5 se recogen micrografías de las muestras Mn y Co a pocos aumentos. Se observa que el óxido de Mn tiende a formar grandes agregados sobre las fibras de la tela de carbono, algunos de ellos de hasta 100 μm . Por el contrario, el óxido de Co tiende a distribuirse de una manera más homogénea dispersándose sobre las fibras de la tela de carbono. La mayor parte de los agregados tienen un tamaño inferior a 10 μm .

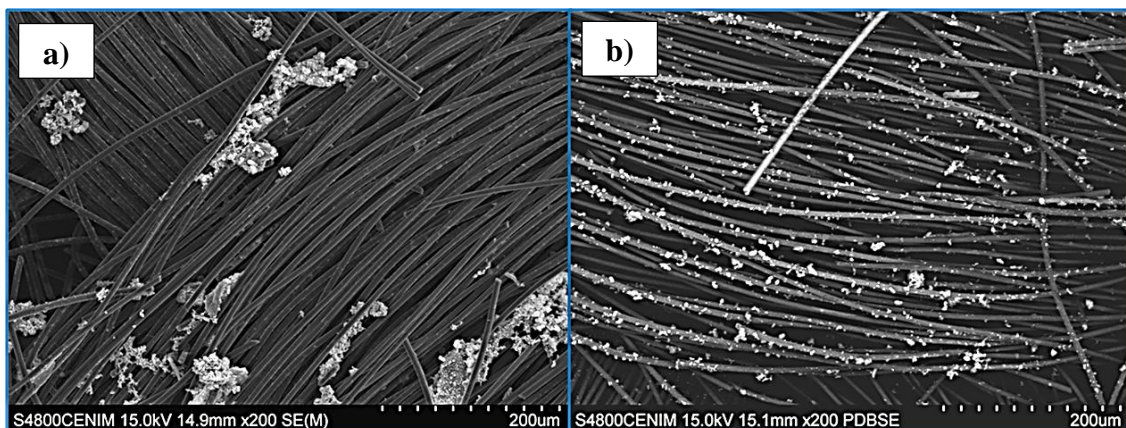


Figura 5.5. Micrografías SEM de las muestras Mn-1c (a) y Co-1c (b) en la que se observa como el manganeso se deposita formando grandes agregados, mientras que el cobalto se deposita de una forma más homogénea alrededor de las fibras.

A mayores aumentos (Figura 5.6) se observa que los agregados del óxido de Mn están formados por una estructura abierta de láminas arrugadas de longitud de hasta 1 μm y espesor de hasta 20 nm. Los agregados del óxido de Co, con una forma quasi-esférica, están también constituidos por láminas que se asocian dando lugar a una estructura abierta. Hay agregados de dos tamaños diferentes, unos mayores de 700 nm de longitud y 20 nm de espesor y otros menores, de 70 nm en longitud y los 7 nm de espesor. La estructura abierta de los agregados de los dos óxidos es una característica interesante porque facilita que el electrolito entre hasta el interior de los agregados y todo el material del óxido depositado pueda funcionar como electrodo en un supercondensador. El aparente buen contacto del óxido con las fibras de la tela de carbono facilita la conductividad electrónica hasta el óxido depositado.

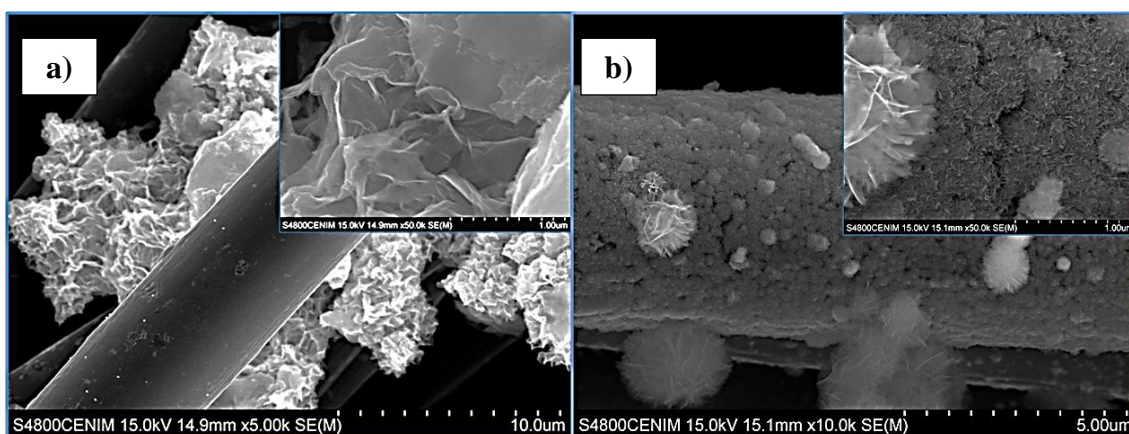


Figura 5.6. Micrografías SEM de las muestras M-1c (a) y Co-1c (b) a mayores aumentos. Se observa claramente la estructura de láminas en el caso del manganeso y la estructura de forma más globular del cobalto.

Cuando estudiamos los materiales preparados a partir de las mezclas de ambos óxidos se observa que existen semejanzas y diferencias respecto de la preparación llevada a cabo a partir de las disoluciones de MnSO_4 y CoSO_4 .

MnCo50: Para la muestra MnCo50 obtenida a partir de una disolución mezcla de ambos sulfatos, las micrografías obtenidas muestran una combinación de las morfologías de los dos óxidos. Se observan grandes agregados debidos a la mayor presencia de óxido de Mn en estas zonas (Figura 5.7 a) y agregados de menor tamaño con morfología acicular debidos al óxido de Co (Figura 5.7 b). El análisis EDS de una zona amplia aportó una relación de óxido de Mn/óxido de Co de 1/ 3. Este resultado pone de manifiesto que aunque la electrodeposición de los dos óxidos se realizó a partir de una disolución mezcla de los dos precursores, el óxido de Co se electrodeposita preferentemente frente al óxido de Mn.

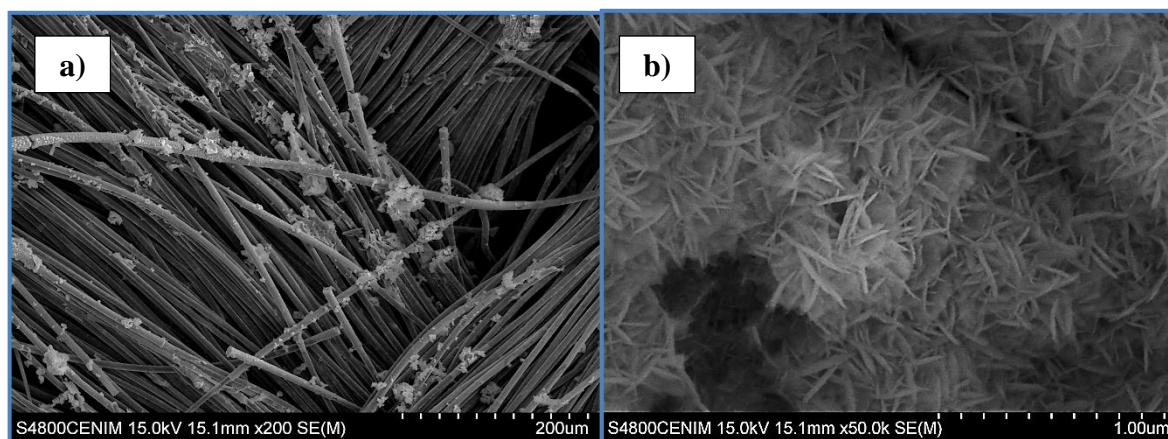


Figura 5.7 Micrografías SEM de la muestra MnCo50 a 200 aumentos (a) y detalle a 50.000 aumentos (b).

MnCo y CoMn: En el estudio de las muestras preparadas a partir de dos electrodeposiciones de manera secuencial MnCo y CoMn se observan las morfologías características de los dos óxidos y en ambos casos el conjunto parece ser una combinación de las morfologías de los dos óxidos (Figuras 5.8a y 5.8b). En la superficie de la muestra MnCo (fig. 5 a) se observan zonas de fibras recubiertas completamente como en la muestra Co y también zonas de grandes agregados o placas como en la superficie de la muestra Mn. Las figuras 5.8b y 5.8d, muestran un detalle a grandes aumentos de la morfología y compacidad de los óxidos depositados. Se observa que en la muestra MnCo, la capa de óxidos resultante es menos compacta que en el caso de la muestra CoMn, aunque se observan en ambos casos los aglomerados globulares del óxido de Co.

A pesar de que en ambas muestras se han electrodepositado Co y Mn, en distinto orden, sin embargo, el análisis por EDS de extensas zonas de las dos muestras puso de manifiesto que el contenido relativo de los dos óxidos es muy diferente. La relación óxido de Mn/óxido de Co fue de 1/9 para la muestra MnCo y de 5/5 para la muestra CoMn. Por tanto, la composición química depende fuertemente de la secuencia en que se realice la electrodeposición de los dos óxidos. Con el fin de comprender a qué se deben esas diferencias, y concretamente, con el fin de entender a qué se debe el bajo contenido de óxido de Mn en la muestra MnCo, se analizó mediante ICP la disolución acuosa de CoSO_4 remanente una vez realizada la electrodeposición del óxido de Co. De esta forma, si se encuentra presencia de Mn en la disolución de CoSO_4 tras realizar la electrodeposición de Co, es un hecho que indica que parte de los óxidos de Mn electrodepositados en la primera etapa, no son estables en presencia de la disolución de CoSO_4 y se incorporan a la misma. Los resultados del análisis mostraron un alto contenido de Mn en la disolución de CoSO_4 tras la electrodeposición, lo que puso de manifiesto que una parte importante el óxido de Mn electrodepositado se disolvió al ponerse en contacto con la disolución de CoSO_4 .

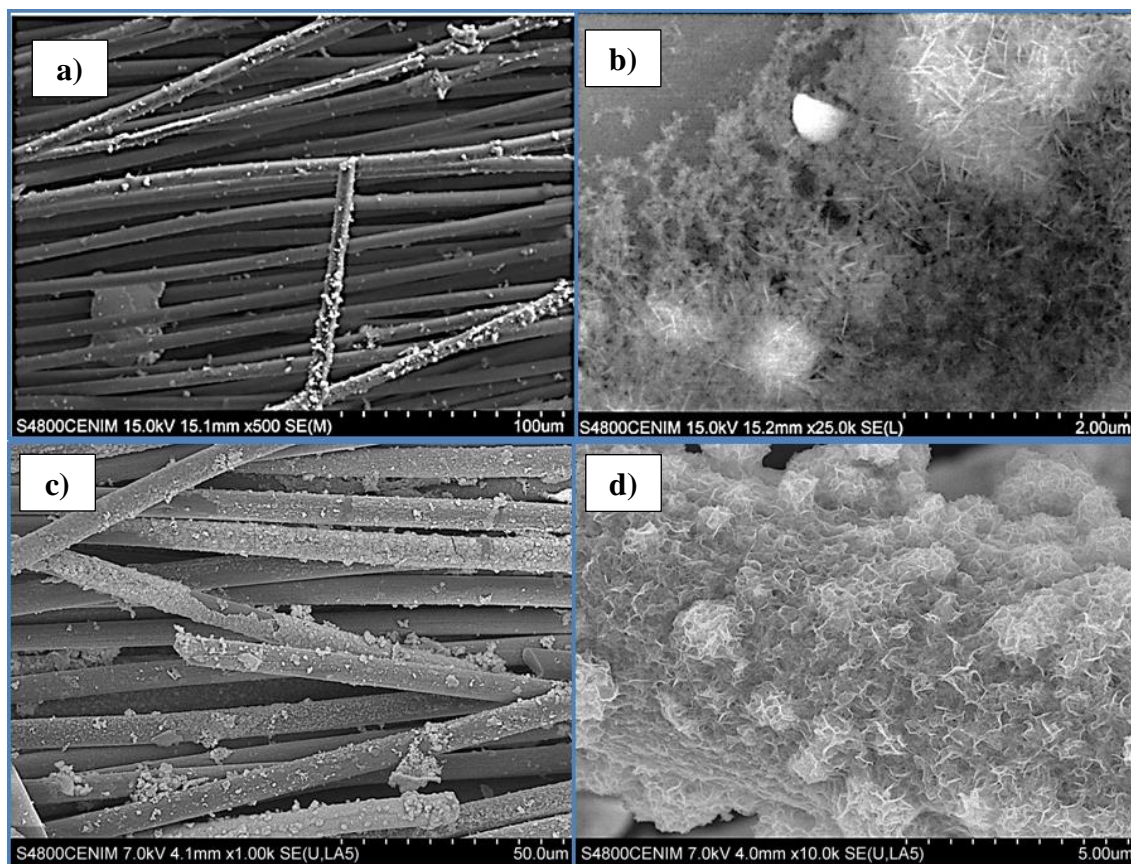


Figura 5.8. Micrografías SEM de las muestras MnCo (a y b) y CoMn (c y d). a. Se observa diferente morfología entre ambas muestras, siendo la muestra MnCo más similar a la estructura de la muestra Co y la muestra CoMn muestra una estructura más densa con morfología intermedia entre Mn y Co.

En la tabla 5.3 se recogen los contenidos totales de los dos óxidos deducidos de:

- la diferencia en peso entre la tela de carbono sola y la tela de carbono con los óxidos electrode depositados.
- del contenido relativo de los dos óxidos deducidos del análisis EDS.

Tabla 5.3. Contenido del óxido de la muestra en % en peso, junto con la relación entre Mn y Co.

Muestra	Óxido (% peso)	Relación Mn/Co
MnCo50	7.3	0.3/0.7
MnCo	8.8	0.1/0.9
CoMn	12	0.5/0.5

5.3.4. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X (XPS).

En la tabla 5.4 se muestran los porcentajes atómicos obtenidos en la superficie de las diferentes muestras. Se han calculado a partir de los espectros de alta resolución del C_{1s} , O_{1s} , Mn_{2p} and Co_{2p} , como se explicó previamente en el capítulo 2. El espesor de la superficie analizada por XPS es inferior a 3 nm, obteniendo así información de la composición química de las nanocapas que están en la superficie en contacto directo con el electrolito y que son las responsables de los procesos de formación de doble capa y pseudocapacitivos.

Tabla 5.4. Porcentajes atómicos calculados a partir de los espectros de alta resolución de C_{1s} , O_{1s} , Mn_{2p} y Co_{2p} para la muestra de tela de carbono y las muestras con óxidos electrode depositados. La profundidad de análisis es inferior a 3nm.

Muestra	C (% at.)	O (% at.)	Mn (% at.)	Co (% at.)	C/O At. ratio
CC	77.5	22.5	--	--	3.4
Mn-1c	60.5	35.0	5.0	--	1.7
Co-1c	52.6	42.0	--	5.3	1.3
MnCo50	49.4	39.2	4.2	7.2	1.3
MnCo	52.2	41.3	0.0	6.5	1.3
CoMn	44.3	48.3	4.0	5.0	0.9

En el caso de la muestra de MnCo50, se observa un porcentaje mayor de cobalto frente al manganeso lo cual parece indicar una electrodeposición preferencial de óxido de cobalto frente al manganeso. En el caso de la muestra de *MnCo*, no se observan picos correspondientes al Mn en el rango de energía del espectro de alta resolución del Mn_{2p} . Este hecho concuerda con lo observado anteriormente por EDS y por ICP, al depositar en primer lugar el óxido de Manganese este es eliminado de la superficie en gran parte al entrar en contacto con la disolución de cobalto y producirse la electrodeposición de mismo. Sin embargo, como se comprobó por EDS en el caso de la muestra *CoMn* el contenido de los óxidos de cobalto y manganeso es muy similar, por lo que el óxido de cobalto es estable frente a la disolución de manganeso.

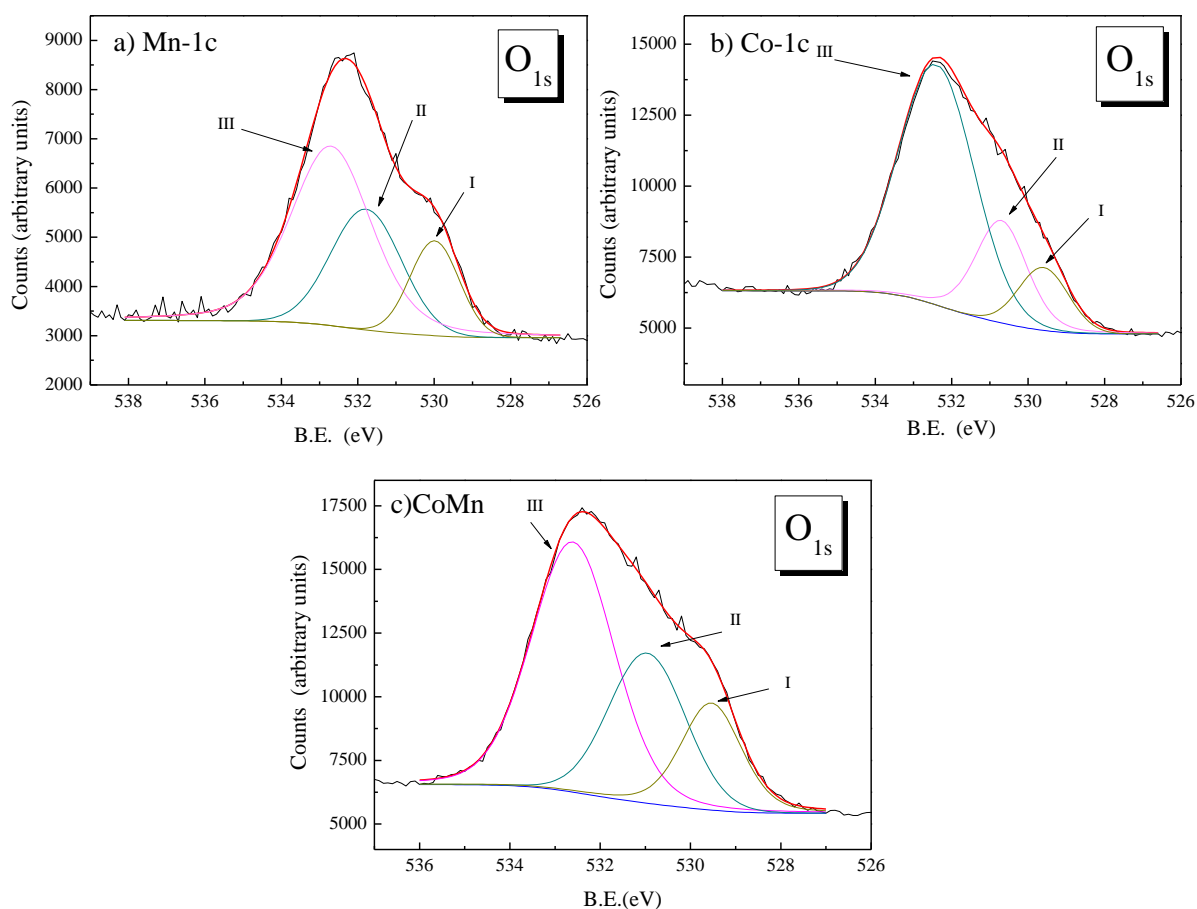


Figura 5.9 Espectros de XPS de alta resolución del pico O_{1s} para la muestras de a) Mn b) Co y c) CoMn.

El espectro de alta resolución de Co_{2p} (Figura 5.10b) para las muestras con óxido de cobalto electrodepositado, Co, MnCo y CoMn son muy parecidos, con una energía de ligadura de 780.3 eV para la componente $Co_{2p_{3/2}}$, asociada a la presencia de Co (III)^{18,19}. Un análisis cuantitativo del pico de alta resolución O_{1s} asociado al cobalto indica que en las nanocapas más externas encontramos fundamentalmente el Co^{3+} combinado como $CoOOH$. En el interior, el óxido de cobalto puede encontrarse como Co_3O_4 , con una mezcla de estados de oxidación Co^{3+}/Co^{2+} .

En el siguiente apartado de este capítulo se discute el comportamiento electroquímico del óxido depositado, confirmando un valor de capacidad específica del óxido depositado con un valor intermedio entre las capacidades teóricas esperadas para el CoOOH and Co_3O_4 . El espectro de alta resolución del Mn_{2p} para las muestras Mn, MnCo50 y CoMn es muy similar en todos los casos (Figura 5.10a) con una energía de ligadura a 641.7 eV para la componente de $\text{Mn } 2p_{3/2}$, asociada a la presencia de Oxohidróxido de manganeso (III) MnOOH^{20} . Un análisis cuantitativo del pico O_{1s} asociado al manganeso concuerda tanto con MnOOH como con MnO_2 . En este caso la electroquímica no permite discernir entre uno y otro óxido, puesto que ambos presentan valores similares de capacidad específica, aunque es razonable pensar que presente un comportamiento similar, dando lugar a una parte más externa con MnOOH y una más interna con MnO_2 .

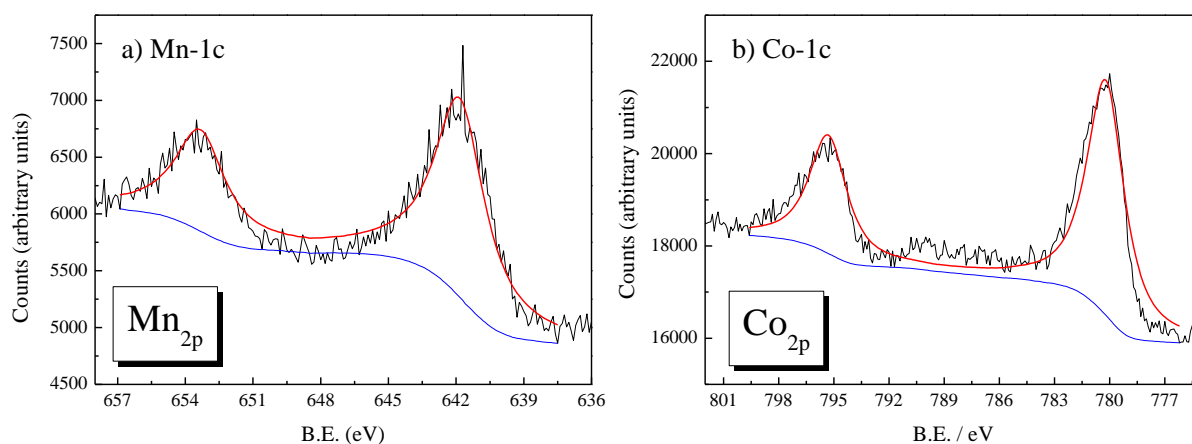


Figura 5.10 Espectros de XPS de alta resolución obtenidos para: (a) la muestra Mn-1c (b) la muestra Co-1c.

5.4. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA COMO ELECTRODOS DE LAS MUESTRAS ÓXIDO METÁLICO/TELA DE CARBONO.

La respuesta electroquímica de los materiales de electrodo formados por los distintos óxidos electrode depositados sobre la tela de carbono, se ha estudiado en presencia del electrolito KOH 1M, pues tanto el óxido de Co como el de Mn son estables en ese medio. Las medidas electroquímicas fueron realizadas en una celda de 3 electrodos, en la que el electrodo de trabajo fue el electrodo preparado, el electrodo de referencia fue Hg/HgO y el contraelectrodo fue un hilo de platino enrollado en espiral.

5.4.1. MEDIDAS POTENCIODINÁMICAS.

En la Figura 5.11 (a y b) se recogen las ciclovoltametrías asociadas a los electrodos denominados Mn-1c y Co-1c, así como la ciclovoltametría de la tela de carbono. Respecto de la tela de carbono, se observan dos diferencias:

- Aumento de la densidad de corriente y por tanto de la capacidad.
- Aumento de la ventana de voltaje de trabajo, que se amplía desde 0.9 V obtenidos para la tela de carbono hasta 1V para la tela de carbono con óxidos electrodepositados.

Las medidas fueron realizadas a una velocidad de barrido lenta, de 0.5 mV/s para monitorizar convenientemente todos los procesos electroquímicos que tienen lugar en la interfase electrolito/electrodo.

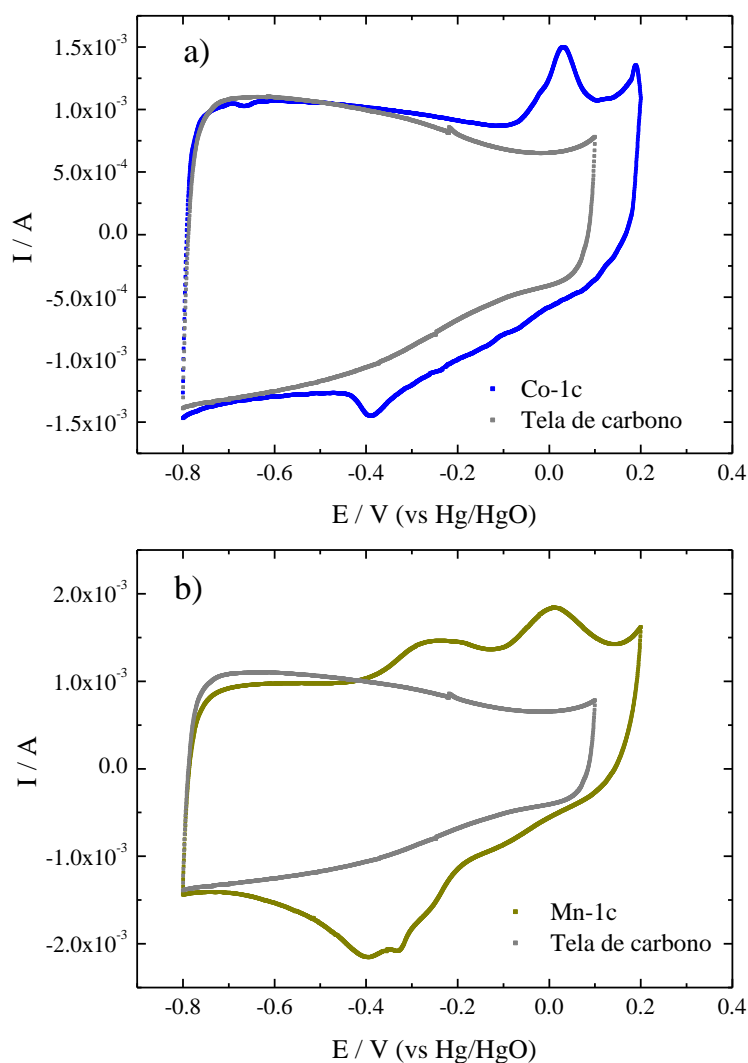


Figura 5.11. Ciclovoltametrías obtenidas para las muestras Co-1c (a) y Mn-1c (b). La ciclovoltametría de la tela de carbono sola (gris) se ha incluido como referencia

En la ciclovoltametría de la muestra Co-1c aparecen dos picos, uno anódico y otro catódico, asociados con reacciones de oxidación y reducción, respectivamente, derivadas de la presencia del óxido de Co. Estos picos se observan a 0.05 V y -0.4 V^{21,22}, respectivamente. En el caso de la muestra Mn-1c, se observan dos picos anódicos a -0.25 y 0.05 V y dos picos catódicos a -0.4 y -0.1 V, respectivamente. Estos picos también son debidos a la presencia del óxido de Mn^{23,24}.

Las ciclovoltametrías de las muestras que contienen los dos óxidos se recogen en la Figura 5.12. Se aprecia que para todos los casos la intensidad y por tanto la respuesta de capacidad es mayor en todos los materiales preparados que en la que en la tela de carbono original.

En la ciclovoltametría de la muestra MnCo se aprecia la presencia dominante del pico correspondiente al Co. En la ciclovoltametría de la muestra MnCo50 se observan picos de poca intensidad asociados con la presencia de Mn. Estos resultados están de acuerdo con los contenidos relativos Mn/Co de 0.1/0.9 y 0.3/0.7 para las muestras de MnCo y MnCo50. La ciclovoltametría de la muestra de CoMn presenta picos anchos e intensos que están de acuerdo con el contenido relativo Mn/Co de 0.5/0.5.

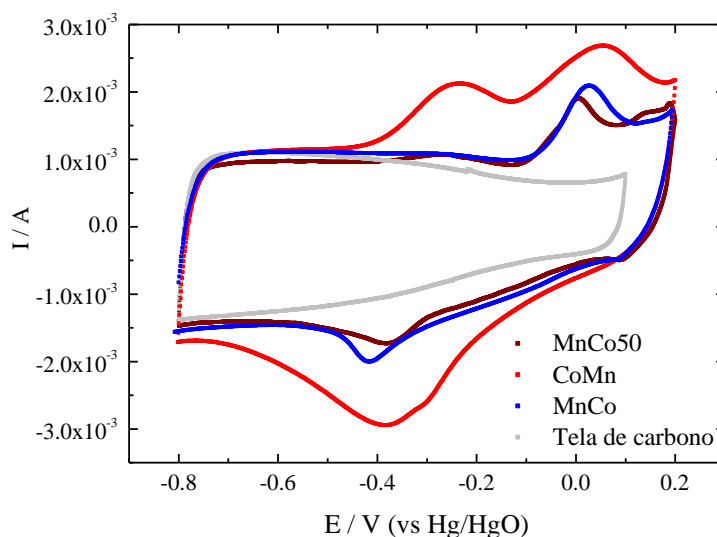


Figura 5.12. Ciclovoltametrías obtenidas para las muestras MnCo (azul), MnCo50 (morada) y CoMn (roja). La ciclovoltametría de la tela de carbono sola (gris) se ha incluido como referencia.

5.4.2. MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS.

En la figura 5.13 se recogen los resultados de las medidas galvanostáticas, a baja densidad de corriente, 0.9 A/cm^2 , de los electrodos preparados con 1 ciclo de electrodeposición. Como referencia también se ha incluido la tela de carbono sola.

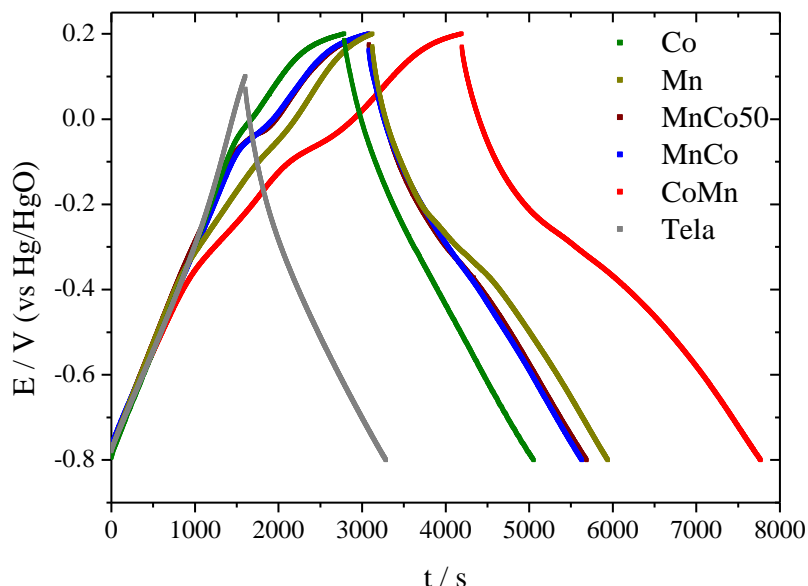


Figura 5.13 Resultados galvanostáticos obtenidos a 1 mA de los materiales de electrodo preparados con diferente composición. También se ha incluido los resultados de la tela de carbono sola.

A partir de la caída óhmica producida entre los procesos de carga y descarga de las medidas galvanostáticas se ha determinado la resistencia en serie equivalente obteniéndose unos valores entre $12\text{-}15 \, \Omega$ para todas las muestras. El análisis de la forma de las representaciones galvanostáticas se aparta de la linealidad típica del comportamiento de doble capa, tanto en los procesos de carga como en descarga. Esto es debido a la presencia de reacciones pseudocapacitivas o faradáticas, asociadas a la presencia de los óxidos depositados. En todos los casos la capacidad específica del electrodo se determinó aplicando la ecuación:

$$C_{esp} = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (5.1)$$

Donde I es la intensidad aplicada, Δt y ΔV son el tiempo de descarga y el intervalo de voltaje de la descarga y m es la masa del electrodo.

Por otra parte, se ha determinado la capacidad específica del óxido depositado, es decir del óxido de Mn y del óxido de Co, a partir de la ecuación:

$$C_{\text{óxido}} = \frac{C_{\text{esp}} \cdot 100 - C_{\text{tela}} \cdot \% \text{ tela}}{\% \text{ óxido}} \quad (5.2)$$

Donde $C_{\text{óxido}}$, C_{tela} y C_{esp} son las capacidades específicas del óxido, tela de carbono y electrodo, respectivamente, todas ellas expresadas en F/g. En esa ecuación %tela y %óxido son los contenidos de la tela de carbono y del óxido expresados en % en peso. Los resultados tanto de la capacidad específica del electrodo ($C_{1\text{mA}}$) como del óxido ($C_{\text{óxido}}$) se recogen en la tabla 5.5.

Tabla 5.5. Contenido en óxido (% óxido), capacidad específica del electrodo a 1mA ($C_{1\text{mA}}$) y capacidad específica del óxido electrodepositado ($C_{\text{óxido}}$) para las muestras obtenidas aplicando varios ciclos de electrodeposición.

Muestra	Oxido (% peso)	$C_{1\text{mA}}$ (F/g)	$C_{\text{óxido}}$ (F/g)	Aumento (%)
Tela de carbono	-	140	-	-
Co - 1c	8.1	192	840	37
Co - 3c	14	179	425	29
Co - 6c	17	185	427	32
Mn - 1c	8.2	234	1286	67
Mn - 3c	12.2	220	801	57
Mn - 6c	12	220	810	57

Se observa que para un contenido en óxido de un 8% (1 ciclo), la capacidad específica del óxido de Co es de 782 F/g y la capacidad específica del óxido de Mn es de 1286 F/g deducidos a partir de la ecuación (5.2). Estos valores son similares a los valores teóricos de Co_3O_4 y de MnOOH (o MnO_2), lo que sugiere que los óxidos electrodepositados son Co_3O_4 y MnOOH (o MnO_2). Al aumentar el contenido del óxido depositado, hasta un 12 ó 17 %, la capacidad específica del óxido disminuye lo que indica que no todo el óxido depositado es electroquímicamente activo. Debido a que al aumentar el contenido del óxido no se ha conseguido aumentar la capacidad del electrodo (Tabla 5.5), se prepararon las muestras electrodepositadas de ambos óxidos sobre la tela de carbono, las muestras MnCo50, MnCo y CoMn ya comentadas en un apartado anterior. En la tabla 5.6 se recogen los resultados obtenidos para éstos electrodos.

Tabla 5.6. Contenido en óxido (% **óxido**), capacidad específica del electrodo (C_{1mA}) y capacidad específica del óxido electrodepositado ($C_{óxido}$) para las muestras obtenidas aplicando varios ciclos de electrodeposición y conteniendo el óxido de Co o el óxido de Mn.

Muestra	Óxido (% peso)	C_{1mA} (F/g)	Aumento (%)
MnCo50	7.3	217	55
MnCo	8.8	194	38
CoMn	12.0	264	88

A modo de comparativa en la Figura 5.14 se ha representado la capacidad específica del electrodo medida a 0.9 mA/cm^2 frente al contenido del óxido para todas las muestras obtenidas después de 1 ciclo de electrodeposición. También se han incluido como referencia la capacidad específica de la tela de carbono y la capacidad específica de las muestras Mn y Co después de aplicar 3 ciclos.

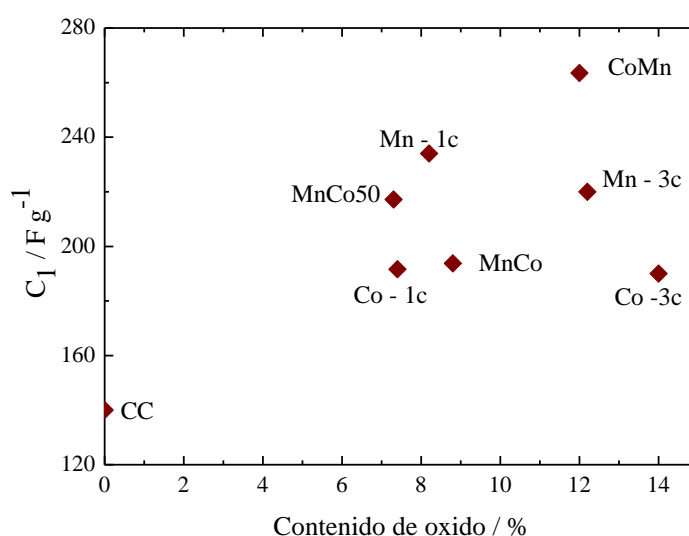


Figura 5.14. Capacidad específica medida a 1 mA en función del contenido de óxido electrodepositado.

La electrodeposición del óxido de *Mn-1c* permite obtener un electrodo con una capacidad específica de 234 F/g, mientras que la electrodeposición del óxido de *Co-1c* conduce a un electrodo de capacidad 192 F/g. Ambos valores son muy superiores a la capacidad específica de la tela de carbono sola, de 140 F/g, en un 67 y un 37 %. La capacidad específica del electrodo MnCo50 tiene un valor intermedio a la capacidad de los electrodos Mn y Co. Este

valor intermedio podría estar de acuerdo con el hecho de que ambos óxidos contribuyen a la capacidad total del electrodo. La capacidad específica del electrodo MnCo es muy cercana a la capacidad específica del electrodo Co, lo que está de acuerdo con el hecho de que el contenido del óxido de Co es muy superior al contenido del óxido de Mn, tal y como ha sido comentado anteriormente en función de los resultados obtenidos por EDS. Por último, la capacidad específica del electrodo CoMn es el que da como resultado un valor más alto de capacidad específica de 264 F/G, llegando a aumentar hasta en un 88% la capacidad del material original. Éste hecho probablemente es debido a que hay una contribución de los dos óxidos, pues estos óxidos están en una proporción relativa de 0.5/0.5 tal y como ya ha sido visto previamente. Por tanto, los valores de capacidad de las muestras que tienen los dos óxidos, es decir las muestras MnCo50, MnCo y CoMn, podrían ser el resultado de la contribución de los dos óxidos a la capacidad total del electrodo. En este sentido debemos recordar que las micrografías de SEM de esas muestras parecen ser el resultado de una mezcla de los dos óxidos.

Para comprobar si la capacidad total del electrodo es el resultado de la contribución de los dos óxidos y de la tela de carbono, hemos estimado la capacidad que deberían de tener esos electrodos sobre la base de una mezcla de fases, es decir aplicando la ecuación:

$$C_{cal} = \frac{C_{tela} \cdot m_{tela} + C_{Mn} \cdot m_{Mn} + C_{Co} \cdot m_{Co}}{100} \quad (5.3)$$

Donde m_{tela} , m_{Co} y m_{Mn} son los porcentajes en peso de la tela de carbono, óxido de Co y óxido de Mn, y C_{tela} , C_{Co} y C_{Mn} son las capacidades específicas de la tela de carbono, óxido de Co y óxido de Mn, respectivamente. La ecuación fue ajustada en función de dos posibilidades:

- (i) La capacidad de la tela de carbono se mantiene en 140 F/g, dependiendo únicamente del contenido de la tela de carbono
- (ii) La superficie del material disminuye y por lo tanto la capacidad de la tela carbono (C_{1tela}) se reduce. En este caso la capacidad de la tela se puede estimar empleando la ecuación (5.4):

$$C_{1tela} = \frac{140 \cdot A_{sup}}{1100} \quad (5.4)$$

En el primer caso (i) los valores asociados a los óxidos depositados son 1286 y 840 F/g para los óxidos de Mn y Co respectivamente. El valor de 1286 F/g es similar a los valores teóricos de MnOOH y MnO₂, ambos e 1370 F/g. El valor de 840 F/g es un valor intermedio entre el valor teórico de Co₃O₄, 766 F/g, y de Co(OH)₂ o CoOOH, 1050 F/g. En el caso (ii) los valores obtenidos para las muestras de ambos óxidos son 2070 y 1844 F/g, valores muy muy superiores a los valores teóricos. Por tanto, no podemos emplear la opción (ii) para estimar las capacidades de los óxidos depositados. En la tabla 5.7 se comparan los valores de capacidad específica estimados según la ecuación (5.3) y los valores experimentales.

Tabla 5.7. Área superficial específica (A_{sup}), Capacidad específica de la tela estimada a partir del Área superficial, Capacidad específica experimental (C_{1exp}), Capacidad asociada al óxido en ambos supuestos ($C_{1óxido}$), Contenido relativo de los óxidos de Mn y Co (**Mn/Co**), capacidades específicas estimadas aplicando la ecuación (5.3) (C_{1cal}) para las tres muestras que contienen ambos óxidos.

Muestra	A_{sup} (m ² g ⁻¹)	C_{1tela} (F g ⁻¹)	C_{1exp} (F g ⁻¹)	$C_{1óxido(i)}$ (F g ⁻¹)	$C_{1óxido(ii)}$ (F g ⁻¹)	Relación Mn/Co	C_{1cal} (F g ⁻¹)
Tela de carbono	1100	140	140	--	--	--	--
Mn -1c	547	70	234	1286	2070	--	--
Co - 1c	472	60	192	840	1844	--	--
MnCo50	515	66	217	--	--	0.3/0.7	201
MnCo	446	57	194	--	--	0.1/0.9	205
CoMn	506	64	264	--	--	0.5/0.5	251

Se observa que aplicando los valores de la opción (i) hay un buen acuerdo, dentro de un error del 10%, entre los valores estimados (C_{1cal}) según la ecuación 5.3 y los valores experimentales (C_{1exp}). Por tanto, los dos óxidos contribuyen a aumentar la capacidad específica del electrodo.

5.4.3. DEPENDENCIA DE LA CAPACIDAD ESPECÍFICA EN FUNCIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE.

Se ha estudiado la dependencia de la corriente con las muestras obtenidas. A modo de ejemplo la Figura 5.15 recoge las representaciones galvanostáticas obtenidas a varias corrientes para el electrodo que mejor respuesta de capacidad específica hemos obtenido *CoMn*. A medida que aumenta la corriente, disminuye el tiempo de carga y de descarga, y también disminuye la capacidad específica del electrodo.

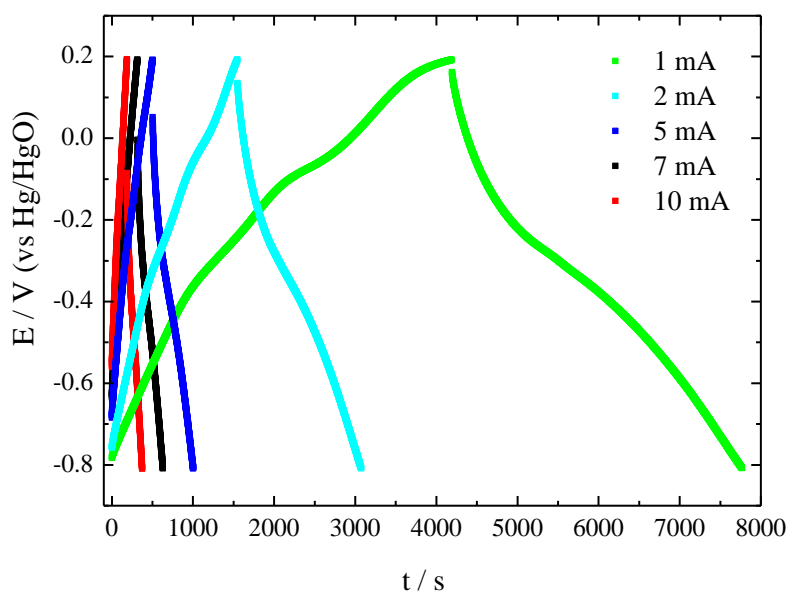


Figura 5.15. Representaciones galvanostáticas del electrodo *CoMn* a varias corrientes.

Un estudio paralelo se realizó para todos los electrodos que fueron obtenidos después de un ciclo de electrodeposición. En la Figura 5.16 se representa la capacidad específica de los electrodos en función de la densidad de corriente. En esta figura se ha incluido como referencia la tela de carbono sola. En todos los casos la capacidad específica disminuye al aumentar la densidad de corriente, siendo más acusada la caída en el caso de las muestras electrodepositadas.

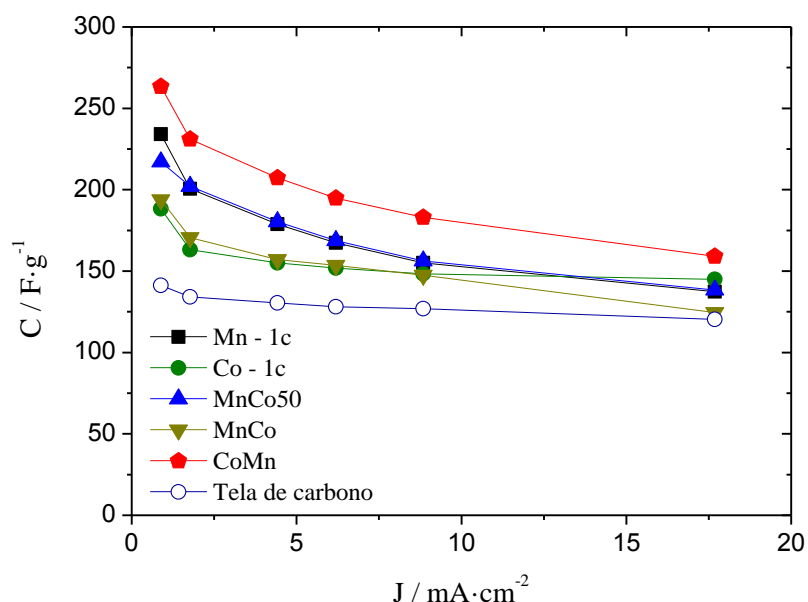


Figura 5.16 .Dependencia de la capacidad específica de los electrodos en función de la densidad de corriente. También se ha incluido la dependencia para la tela de carbono sola.

Las muestra que presenta mejor retención de capacidad es la muestra Co manteniendo hasta un 75% de la capacidad y la muestra que peor retención muestra es la de Mn descendiendo hasta un 40 %, esto podría ser debido a las diferencias en que se electrodepositan las muestras como se apreciaba en las imágenes de microscopia, al presentar los óxidos de cobalto un mejor contacto con las fibras frente a los grandes agregados que se formaban en la electrodeposición de manganeso. Las mezclas tanto CoMn, MnCo y MnCo50 presentan todas una retención en torno al 60 %.

A partir de las medidas a diferentes densidades de corrientes se ha representado el diagrama *de Ragone*, reflejando la densidad de potencia frente a la densidad de energía. En la figura 5.17 se puede comprobar que la densidad de energía de los electrodos obtenidos son superiores al material de carbono inicial ($16 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{Kg}^{-1}$) llegando incluso a duplicar dicho valor de energía en el caso de la muestra CoMn ($34 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{Kg}^{-1}$) y Mn ($31 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{Kg}^{-1}$) sin que ello implique una disminución muy grande de potencia. Por otra parte la muestra preparada a partir solamente de cobalto presenta una densidad de energía intermedia entre los anteriores materiales ($25 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{Kg}^{-1}$) pero es especialmente relevante su elevado valor de potencia superior a los 1000 $\text{W}\cdot\text{Kg}^{-1}$.

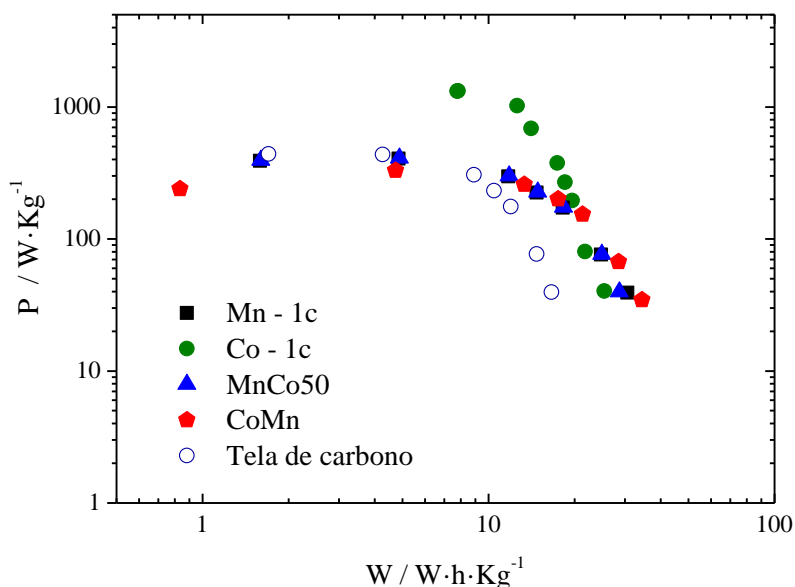


Figura 5.17. Densidad de potencia frente a densidad de energía de los electrodos preparados comparativamente con la tela soporte inicial.

5.4.4. ESTUDIO DE CICLABILIDAD.

Se ha estudiado la respuesta en ciclabilidad de tres de las muestras preparadas la muestra de CoMn por ser la muestra preparada con los dos óxidos con mayor valor de capacidad específica. Así mismo y para comparar el rendimiento de las muestras con un solo tipo de óxido, se ha estudiado la ciclabilidad de las muestras preparadas con 1 ciclo de electrodeposición para Mn y Co. Estas medidas fueron realizadas en una celda de dos electrodos aplicando una densidad de corriente de $26 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y 5000 ciclos consecutivos de carga y descarga. En la figura 5.18 se recoge la variación de la capacidad específica respecto al número de ciclos para las muestras de Mn-1c, Co-1c y CoMn.

El estudio de ciclabilidad realizado para las muestras de *Mn-1c* y *Co-1c*, muestra que la ciclabilidad es peor para la muestra de Manganese, habiendo una pérdida de capacidad del 27 % con respecto al valor de la capacidad inicial. Sin embargo, en el caso de la muestra Co, la capacidad final disminuye solo en un 19% después de 5000 ciclos con respecto al valor inicial.

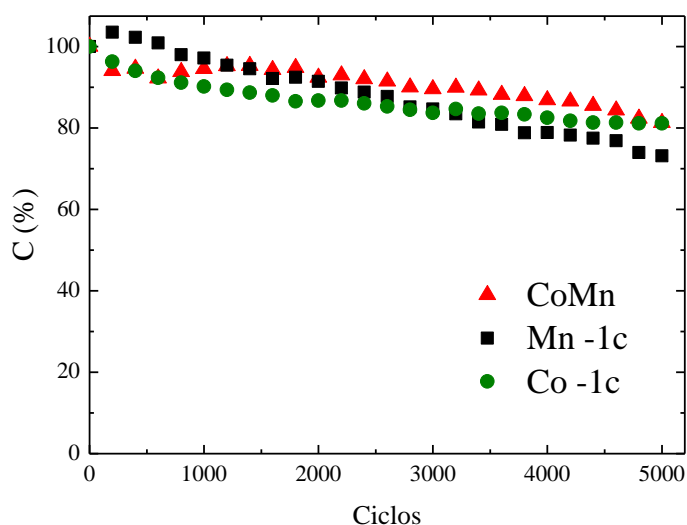


Figura 5.18. Capacidad específica en función del número de ciclos de carga/descarga.

Cuando se observa la retención de capacidad para el electrodo de *CoMn* la retención de capacidad es similar a la del *Co*. Después de 5000 ciclos se observa una retención de la capacidad superior al 81%, es decir una disminución de la capacidad final respecto a la inicial de un 19%. En esta muestra, hay una ligera caída de capacidad, del 5%, durante los primeros 200 ciclos. Después, la capacidad se mantiene constante hasta los 2000 ciclos. Finalmente, la capacidad disminuye hasta el 81% de la capacidad inicial después de 5000 ciclos, similar a la muestra de *Co*. Por lo que la presencia de *Co* en la muestra ayuda a mejorar la ciclabilidad frente a la muestra de *Mn*.

5.5. CONCLUSIONES.

Mediante electrodeposición de los óxidos de *Mn* y *Co* se ha conseguido preparar electrodos flexibles, con una capacidad específica de hasta 264 F/g, muy superior a la capacidad específica de la tela de carbono sola, de 140 F/g, con una buena retención de capacidad al aumentar la densidad de corriente y con una buena retención de capacidad al aumentar el número de ciclos de carga/descarga. El mayor valor de capacidad específica, de 264 F/g, se ha obtenido para la electrodeposición secuencial de óxido de *Co* primero y óxido de *Mn* después. En los electrodos que tienen los dos óxidos depositados, la capacidad específica depende del contenido de los tres componentes, los dos óxidos y la tela de carbono, de acuerdo con la regla de las mezclas de las fases.

Los óxidos de Mn y Co están unidos a las fibras de la tela de carbono. Estos óxidos en forma de láminas están agregados en una estructura abierta que facilita el acceso del electrolito a todo el óxido electrodepositado. El buen contacto con las fibras de carbono sugiere que éstas aseguran una buena conductividad eléctrica del óxido depositado; esto está de acuerdo con la buena retención de la capacidad observada al aumentar la densidad de corriente.

-
- ¹ M. Toupin, T. Brousse, D. Belanger, *Influence of microstructure on the charge storage properties of chemically synthesized manganese dioxide*, Chem. Mater. 14 (2002) 3946.
- ² C. Xu, B. Li, H. Du, F. Kang, Y. Zeng, *Electrochemical properties of nanosized hydrous manganese dioxide synthesized by a self-reacting microemulsion method*, J. Power Sources 180 (2008) 664.
- ³ E. Beaudrouet, A. Le Gal La Salle, D. Guyomard, *Nanostructured manganese dioxides: Synthesis and properties as supercapacitor electrode materials*, Electrochim. Acta 54 (2009) 1240.
- ⁴ S.W. Donne, A.F. Hollenkamp, B.C. Jones, *Structure, morphology and electrochemical behavior of manganese oxides prepared by controlled decomposition of permanganate*, J. Power Sources 195 (2010) 367.
- ⁵ Y. Yang, C. Huang, *Effect of synthetical conditions, morphology, and crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical behavior*, J. Solid State Electrochem. 14 (2010) 1293.
- ⁶ A.J. Roberts, R.C.T. Slade, *Controlled synthesis of ϵ -MnO₂ and its application in hybrid supercapacitor devices*, J. Mater. Chem. 20 (2010) 3221.
- ⁷ H. Ashassi-Sorkhabi, E. Asghari, P. Lale Badakhshan, *Potentiostatic and cyclic voltammetric deposition of nanostructured manganese oxide for supercapacitor applications*, Current App. Phys. 14 (2014) 187.
- ⁸ M. Kundu, L. Liu, *Direct growth of mesoporous MnO₂ nanosheet arrays on nickel foam current collectors for high performance pseudocapacitors*, J. Power Sources 243 (2013) 676.
- ⁹ J.-G. Wang, Y. Yang, Z.-H. Huang, F. Kang, *Effect of temperature on the pseudocapacitive behavior of freestanding MnO₂@carbon nanofibers composite electrodes in mild electrolyte*, J. Power sources 224 (2013) 86
- ¹⁰ C.-C. Wang, H.-C. Chen, S.-Y. Lu, *Manganese oxide/graphene aerogel composites as an outstanding supercapacitor electrode material*, Chem. Eur. J. 20 (2014) 517.
- ¹¹ G.-R. Li, Z.-P. Feng, Y.-N. ou, D. Wu, R. Fu, Y.-X Tong, *Mesoporous MnO₂/carbon aerogel composites as promising electrode materials for high performance supercapacitors*, Langmuir 26 (2010) 2209.
- ¹² D. Zhou, H. Lin, F. Zhang, H. Niu, L. Cui, Q. Wang, F. Qu, *Freestanding MnO₂ nanoflakes/porous carbon nanofibers for high-performance flexible supercapacitor electrodes*, Electrochim. Acta 161 (2015) 427.

-
- ¹³ Y.-C. Chen, Y.-K. Hsu, Y.-G. Lin, Y.-K. Lin, Y.-Y. Horng, L.-C. Chen, K.-H. Chen, *Highly flexible supercapacitors with manganese oxide nanosheet/carbon cloth electrode*, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 7124.
- ¹⁴ G. Wang, W. Wang, Y. Zhao, G. Shao, T. Liu, Z. Ma, *Pulsed electrodeposition of mesoporous cobalt-doped manganese dioxide as supercapacitor electrode material*, *Ionics* 20 (2014) 243.
- ¹⁵ B. Babakhani, D. Ivey, *Investigation of electrochemical behavior of Mn-Co doped oxide electrodes for electrochemical capacitors*, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 4753.
- ¹⁶ Z.Q. Li *, C.J. Lu, Z.P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo, *X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon*, *Carbon*, 45 (2007) 1686.
- ¹⁷ Anyuan C., Cailu X., Ji L., Dehai W., Bingqing W., *X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes*, 344 (2001) 13.
- ¹⁸ C.V. Schenck, J.G. Dillard, J.W. Murray, *Surface Analysis and the Adsorption of Co(II) on Goethite*, *J. Colloid Interface Sci.* 95 (1983) 398.
- ¹⁹ B.J. Tan, K.J. Klabunde, P.M.A. Sherwood, *XPS studies of solvated metal atom dispersed (SMAD) catalysts. Evidence for layered cobalt-manganese particles on alumina and silica*, *J. Am. Chem. Soc.* 113(3) (1991) 885.
- ²⁰ M. Oku., K. Kirokawa, S. Ikeda, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Manganese-Oxygen Systems*, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 7 (1975) 465.
- ²¹ G. Nagaraju, Y.H. Ko, J.S. Yu, *Tricobalt tetroxide nanoplate arrays on flexible conductive fabric substrate: Facile synthesis and application for electrochemical supercapacitors*, *J. Power Sources* 283 (2015) 251.
- ²² C. Lin, J.A. Ritter, B.N. Popov, *Characterization of sol-gel-derived cobalt oxide xerogels as electrochemical capacitors*, *J. Electrochem. Soc.* 145(12) (1998) 4097.
- ²³ S. Chou, F. Cheng, J. Chen, *Electrodeposition synthesis and electrochemical properties of nanostructured γ - MnO_2 films*, *J. Power Sources* 162 (2006) 727.
- ²⁴ A. Kozawa, J.F. Yeager, *The cathodic reduction mechanism of electrolytic manganese dioxide in alkaline electrolyte*, *J. Electrochem. Soc.* 112(10) (1965) 959.

6. ELECTRODEPOSICIÓN DE ÓXIDOS A PARTIR DE ACETILACETONATOS METÁLICOS.

En este capítulo se ha llevado a cabo la preparación de materiales de electrodo a partir de un precursor diferente al empleado en el capítulo anterior. En este caso, el precursor escogido se pertenece al grupo de complejos derivados de la acetilacetona la cual se asocia a algunos metales (M) para dar compuestos organometálicos de fórmula general $[(CH_3CO)_2CH]_nM$. Los metales seleccionados nuevamente fueron Co y Mn por sus buenas características explicadas previamente. La elección de este precursor es debida a que a diferencia de otros precursores más habituales como los cloruros y sulfatos, presenta en su composición grupos oxigenados que podrían fijarse a la tela de carbono contribuyendo a aumentar los grupos pseudocapacitivos presentes en la superficie del material. En la figura 6.1 se muestra la fórmula molecular de estos compuestos

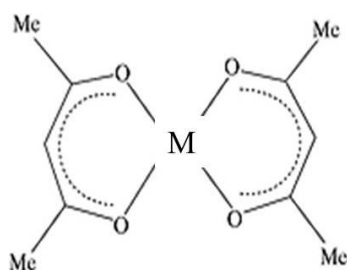


Figura 6.1. Fórmula molecular de los acetilacetonato metálicos.

6.1 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS

En este capítulo se ha realizado la electrodeposición sobre nuestro material de carbono a partir de acetilacetonato de cobalto (II) $Co(acac)_2$ y acetilacetonato de manganeso (II) $Mn(acac)_2$. Ambos compuestos presentan una baja solubilidad 4.8 g/L^1 en el caso de cobalto y 11.5 g/L^2 para el manganeso. Se prepararon disoluciones acuosas saturadas de ambas calentando la disolución a 70° durante 30 minutos cuya concentración exacta fue determinada por técnicas de ICP.

El proceso de electrodeposición llevado a cabo es análogo al empleado en el caso de los sulfatos, por medio de la electrodeposición catódica. Llevando a potenciales reductores electrolitos conteniendo iones metálicos M^{2+} , en un proceso en el que están involucrados la electrolisis del agua produciéndose hidrógeno H_2 y también iones hidroxilo (OH^-) presentes en la superficie del electrodo, en nuestro caso la tela de carbono. La formación localizada de OH^- provoca un aumento localizado del pH y se produce la precipitación del hidróxido metálico³ sobre la tela de carbono. El proceso potenciodinámico se produce desde el valor del OCP del electrolito hasta potenciales catódicos de -0.95 V , a una velocidad de barrido de 0.5 mV/s en

una celda de 3 electrodos. Al igual que en el caso de los sulfatos, se empleó una celda de 3 electrodos, en la que la tela de carbono actúa como electrodo de trabajo, siendo una sección circular de 12 mm de diámetro, Ag/AgCl fue el electrodo de referencia y un hilo de oro fue el contraelectrodo. Tras la electrodeposición para todas las muestras se llevó a cabo un tratamiento térmico a 120 °C durante 2 horas.

6.1.1. ELECTRODEPOSICION DEL ÓXIDO DE COBALTO.

Tras la preparación de la disolución acuosa de acetilacetonato de cobalto, $\text{Co}(\text{acac})_2$, se determinó que tenía una concentración de 0.04 M y pH=8. La electrodeposición se llevó a cabo desde el potencial en circuito abierto (OCP) que en el caso de la disolución de acetilacetonato de cobalto es de 0.2 V y se llevó a un potencial de reducción de -0.95 V.

Se prepararon muestras aplicando diferente número de ciclovoltametrías, desde 1 hasta 25 ciclos. Estas muestras se denominan Co-AC seguido del número de ciclos empleados en la preparación. Por ejemplo, Co-AC-6c significa que se aplicaron 6 ciclos acumulativos en la preparación de la muestra. En la figura 6.2 se muestra las 6 ciclovoltametrías aplicadas para la preparación de esta muestra.

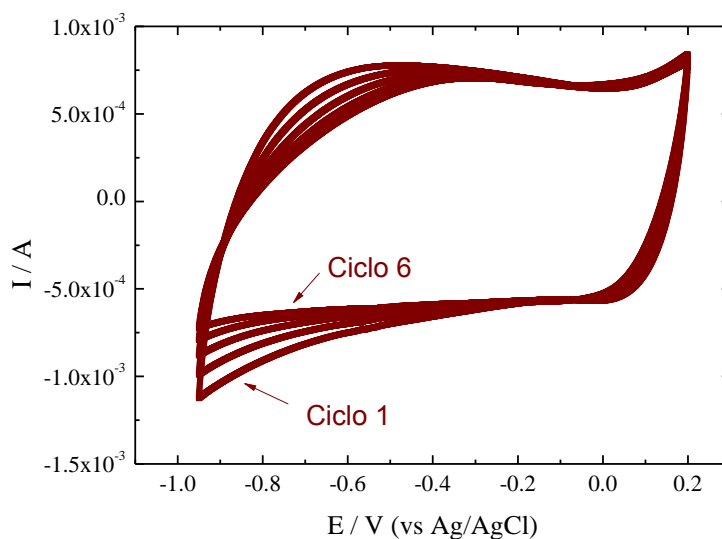


Figura 6.2 Electrodeposición por ciclovoltametría, hasta 6 ciclos, a partir del precursor $\text{Co}(\text{acac})_2$.

6.1.2. ELECTRODEPOSICION DEL ÓXIDO DE MANGANESO.

De manera análoga al proceso llevado a cabo a partir del acetilacetonato de cobalto, se prepararon deposiciones sobre la tela de carbono a partir de una disolución acuosa de $\text{Mn}(\text{acac})_2$, de concentración 0.06 M y pH=8. En el caso del óxido de manganeso desde el potencial en circuito abierto (de 0.21 V) hasta el potencial de -0.95 V.

En este caso, también se aplicaron ciclos acumulativos, desde 1 hasta 25. La nomenclatura para estas muestras es Mn-AC seguidas por el número de ciclos. A modo de ejemplo se muestra en la figura 6.3 se muestran las 4 ciclos aplicados para la preparación de la muestra Mn-AC-4c.

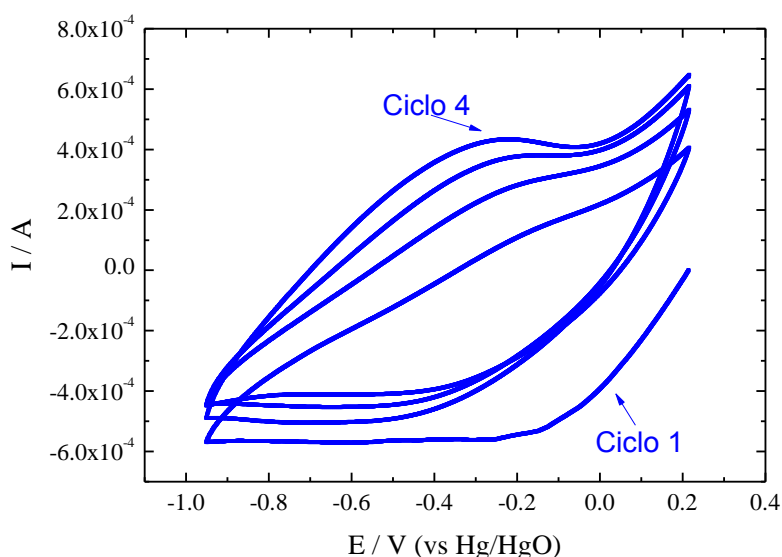


Figura 6.3 Electrodeposición por ciclovoltametría, hasta 4 ciclos, a partir del precursor $\text{Mn}(\text{acac})_2$

6.1.3. ELECTRODEPOSICION DE LOS DOS ÓXIDOS, Co Y Mn.

La electrodeposición conjunta de los dos óxidos se ha realizado mediante una electrodeposición simultánea o mediante una electrodeposición consecutiva en dos etapas, primero un óxido y después el otro. Las muestras preparadas han sido:



- **MnCo50-AC:** Electrodeposición simultánea de los dos óxidos, de Mn y Co, con varios ciclos acumulativos. Se utilizó dos disoluciones acuosas, una de $\text{Mn}(\text{acac})_2$ y otra de $\text{Co}(\text{acac})_2$, ambas de concentración 0.5 M, y con una proporción en volumen de 1:1. El volumen de cada disolución fue de 2.25 ml. Estas muestras se denominan MnCo50-AC seguido del número de ciclos aplicados, ej. MnCo50-AC-8c es la muestra obtenida con 8 ciclos.
- **MnCo-AC-1c:** Primero se realizó la electrodeposición del óxido de Mn, con un ciclo. El volumen del precursor $\text{Mn}(\text{acac})_2$ fue de 4.5 ml. Después se aplicó el tratamiento térmico de 120 °C durante 2h. Sobre esta muestra se realizó la electrodeposición del óxido de Co, también con 1 ciclo; el volumen del precursor $\text{Co}(\text{acac})_2$ fue de 4.5 ml.
- **CoMn-AC-1c:** El procedimiento es igual que para la muestra MnCo-AC pero en este caso se realizó primero la electrodeposición del óxido de Co y después la del óxido de Mn.

En todos los casos, las electrodeposiciones fueron realizadas a 0.5 mV/s desde el OCP hasta el potencial de reducción más bajo que permite el electrolito, que es de -0.95 V. Hay que señalar que existe una ligera variación del OCP respecto a los óxidos de Co y de Mn preparados de manera independiente (0.2 V). Cuando tenemos una mezcla de los precursores $\text{Mn}(\text{acac})_2$ y $\text{Co}(\text{acac})_2$, el OCP disminuye hasta 0.15 V. Para las muestras preparadas mediante dos electrodeposiciones consecutivas, concretamente en el caso de la muestra CoMn-AC-1c, el OCP es de 0.2V cuando utilizamos la disolución de $\text{Co}(\text{acac})_2$ pero baja hasta 0.11 cuando utilizamos la disolución $\text{Mn}(\text{acac})_2$ tras la primera electrodeposición con Co. En el caso de la muestra MnCo-AC-1c, para la primera electrodeposición con el precursor de manganeso el OCP=0.18 V, sin embargo baja hasta 0.15 V para la segunda electrodeposición, es decir en presencia del precursor de cobalto. La diferencia en los valores de OCP está asociada con el óxido que se electrodeposita en la primera etapa, es decir depende de que ese óxido sea de Mn o de Co.

En la Figura 6.4 se muestran las ciclovoltametrías de electrodeposición para las tres muestras que tienen los dos óxidos.

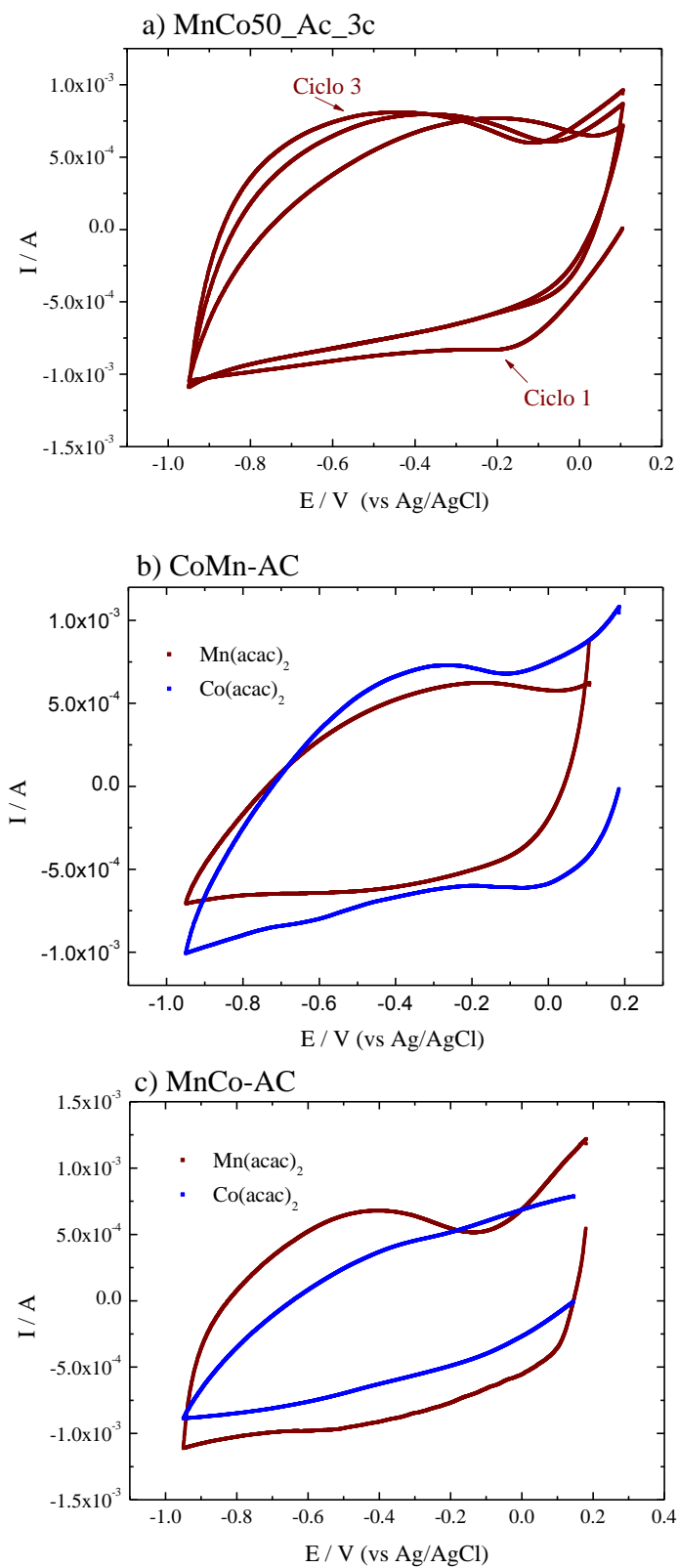


Figura 6.4. Curvas de electrodeposición correspondientes a 3 ciclos acumulativos de la muestra MnCo50-AC-3c (a) y a 1 ciclo de cada óxido para las muestras CoMn-AC-1c (b) y MnCo-AC-1c (c).

6.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA DE LOS ELECTRODOS.

6.2.1. CONTENIDO DE ÓXIDO DEPOSITADO.

Muestras Co-AC

La dependencia del contenido del óxido de Co depositado en función del número de ciclos aplicados en la preparación de las muestras se presenta en la figura 6.5. El contenido del óxido fue medido por diferencia de pesada entre la tela de carbono sola y la muestra con el óxido depositado. Se observa que el contenido aumenta de forma prácticamente lineal hasta el sexto ciclo en el que se alcanza un valor de un 23 % en peso. Cuando se acumulan más ciclos de electrodeposición (8 y 25 ciclos) se observa que el contenido se mantiene prácticamente constante.

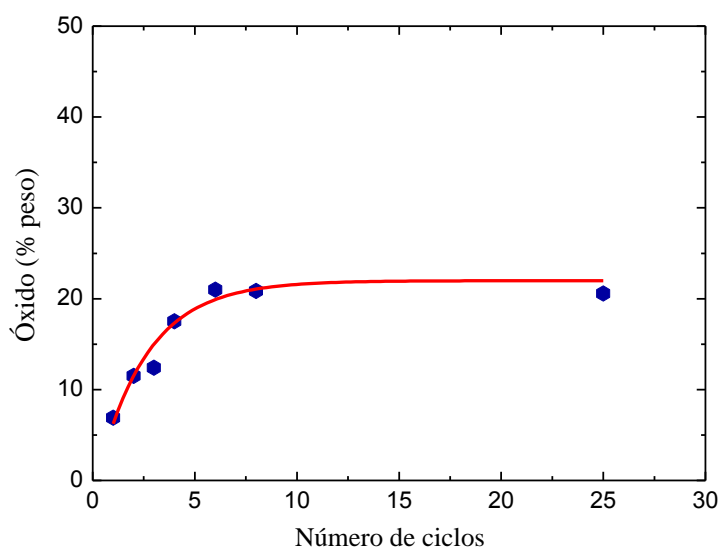


Figura 6.5. Variación del contenido del óxido de Co depositado frente al número de ciclos.

Comparados con las muestras preparadas en el capítulo anterior a partir del precursor CoSO_4 , se produce un incremento en la cantidad de material depositado sobre las fibras de carbono, pasando de un valor máximo en 6 ciclos con 17 % en peso para el sulfato pasando a presentar un valor de hasta el 21 % con el precursor acetilacetonato.

Muestras Mn-AC

Para las muestras preparadas a partir de acetilacetonato de manganeso se ha observado una tendencia similar a la obtenida con el precursor de cobalto pero bastante diferente a lo que ocurría con el precursor empleado en el capítulo anterior. Cuando se utilizó como precursor el MnSO_4 , la cantidad máxima de óxido depositado era de un 12% y se mantenía estable cuando se acumulaban 3 y 6 ciclos de electrodeposición. En el caso del acetilacetonato de manganeso la cantidad depositada es ya superior para el primer ciclo 8.2 % para la muestra de Mn-1c frente a 13.5 % de la muestra Mn-AC-1c. El valor máximo en cuanto a la cantidad de óxido depositado es del 25 % para el sexto ciclo, para finalmente mantenerse en un 22 % cuando el número de ciclos es superior a 8 ciclos. La cantidad de Óxido depositado frente al número de ciclos se muestra en la Figura 6.6.

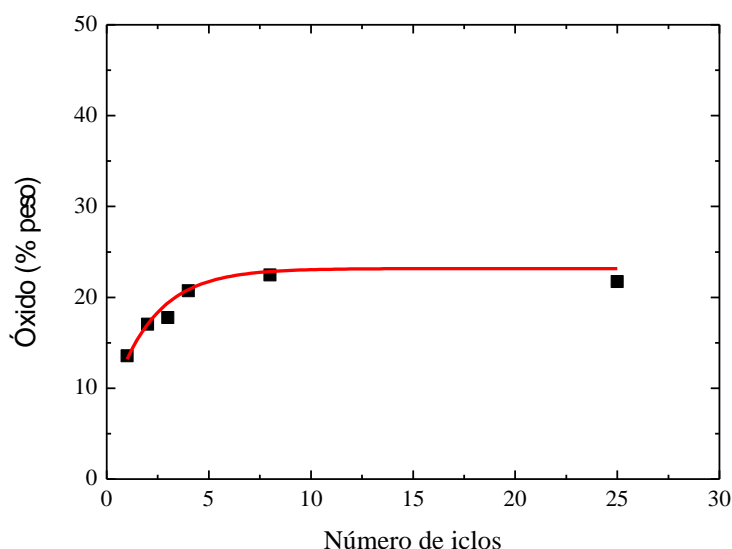


Figura 6.6. Variación del contenido de óxido de Mn depositado frente al número de ciclos aplicados.

Muestras MnCo50-AC, MnCo-AC y CoMn-AC.

Las muestras MnCo50, obtenidas por electrodeposición simultánea de los dos óxidos, han sido preparadas aplicando varios ciclos acumulativos. En la figura 6.7 se presenta la dependencia del contenido de los dos óxidos en función del número de ciclos. No se observa una variación significativa del contenido de óxido desde el ciclo 1 hasta el ciclo 25, este contenido es prácticamente constante e igual a 22 % en peso.

Si comparamos la muestra MnCo50-AC-1c con la muestra también obtenida con un ciclo pero utilizando los sulfatos de Co y Mn como precursores, en el primer caso el contenido de los dos óxidos depositados es mayor (22%) que cuando se utilizan los precursores CoSO_4 y MnSO_4 (7.3 %).

En cuanto a las muestras CoMn-AC-1c y MnCo-AC-1c, en las que se aplicó un ciclo para la electrodeposición de un óxido y un ciclo adicional para la electrodeposición del otro óxido, los contenidos de los dos óxidos son del 23 y 26 % en peso, respectivamente.

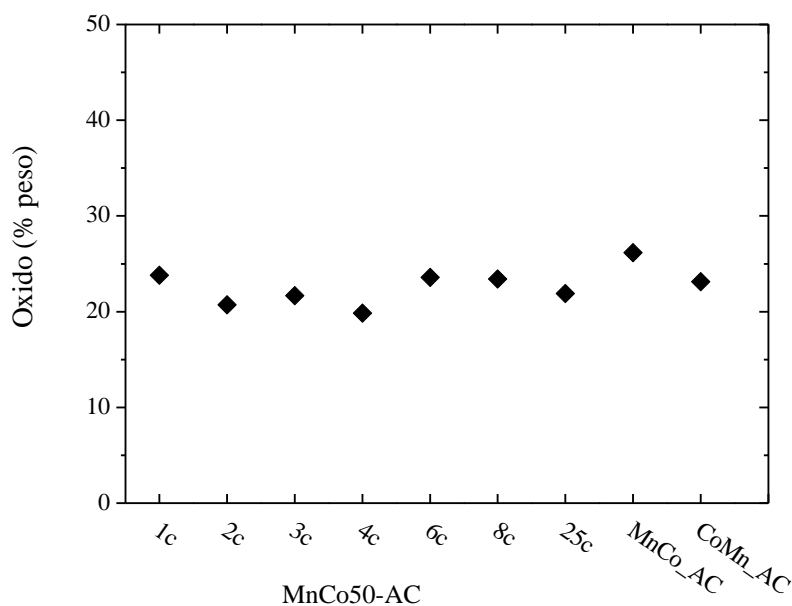


Figura 6.7. Variación del contenido de los óxidos frente al número de ciclos para las muestras MnCo50-AC (1 a 25 ciclos), MnCo-AC y CoMn-AC.

Para el contenido de las muestras MnCo-AC-1c y CoMn-AC-1c, obtenidas secuencialmente a partir los precursores $\text{Co}(\text{acac})_2$ y $\text{Mn}(\text{acac})_2$, con las muestras obtenidas por el mismo método pero utilizando los sulfatos de los dos metales como precursores, vistas en el capítulo anterior, comprobamos que también aumentan dichos contenidos respecto al precursor sulfato. Obteniéndose un 26% para MnCo-AC-1c y 23 % para CoMn-AC-1c, respecto a las muestras a partir de los sulfatos ,8.8 % para MnCo-1c y 12 % para CoMn-1c. También se observa que cuando se utilizan los acetilacetonatos como precursores no hay excesiva diferencia importante en el contenido total de los dos óxidos en función del orden en el que fueron depositados (23 y 26 %), al contrario que cuando se utilizan los sulfatos como precursores (8.8 y 12 %).

Comparando todas las muestras, podemos decir la elección de acetilacetonatos como precursor permite obtener muestras con mayores contenidos de los óxidos electrodepositados, incrementando el contenido de óxido hasta el doble.

6.2.2. CARACTERIZACION POR DIFRACCION DE RAYOS X

Muestras Co-AC

En la figura 6.8 se recogen los diagramas de difracción de rayos X de tres muestras Co-AC obtenidas aplicando 1, 3 y 6 ciclos. Los picos (reflexiones) anchos que se observan a valores de 2θ de aproximadamente 25 y 45, son debidos a la tela de carbono que actúa como soporte o sustrato. No se observan picos (reflexiones) característicos del óxido de Co, es decir de Co_3O_4 , $\text{Co}(\text{OH})_2$ o CoOOH , a pesar de que el contenido del óxido, de 23% en peso, es bastante alto. Probablemente el óxido depositado es amorfo y la técnica DRX no nos ayuda a identificar el óxido y/o hidróxido depositado sobre la tela de carbono. Lo mismo sucede cuando el precursor utilizado es el sulfato de cobalto, tal y como fue comentado en el capítulo anterior.

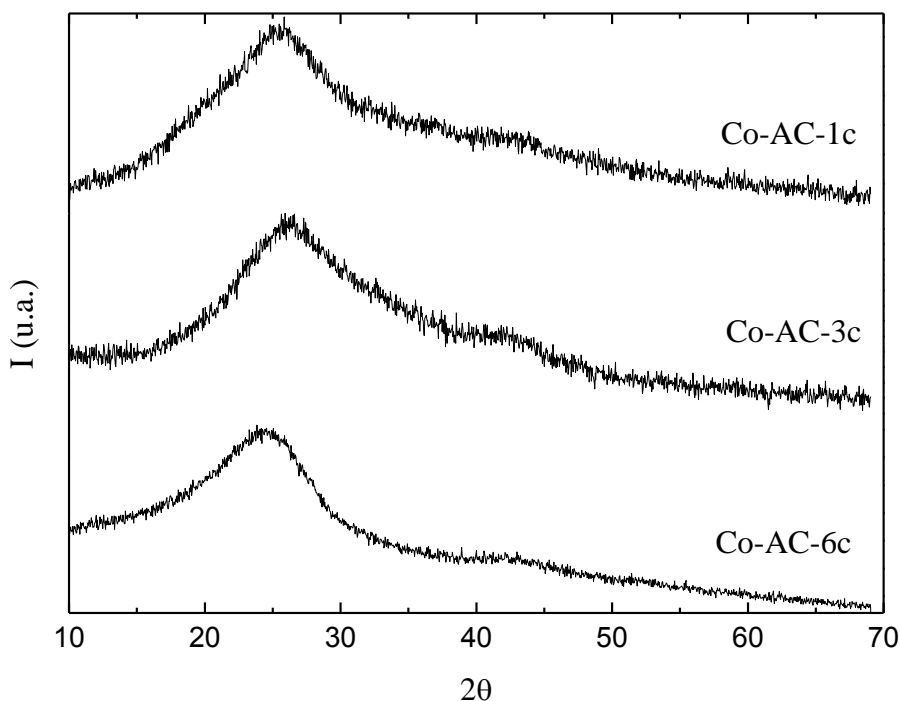


Figura 6.8. Difractogramas de rayos X obtenidos para las muestras obtenidas a partir de acetilacetonato de cobalto 1, 3 y 6 ciclos de electrodeposición.

Muestras Mn-AC

En la figura 6.9 se recogen los diagramas de difracción de rayos X de tres de las muestras preparadas con el precursor $\text{Mn}(\text{acac})_2$, aplicando 2, 4 y 8 ciclos. Los difractogramas son similares a los descritos para las muestras Co-AC en el apartado anterior. En este caso, tampoco puede identificarse el óxido de Mn (MnO_2 ó MnOOH) depositado sobre la tela de carbono, ambos óxidos presentan los picos de difracción más intensos en el mismo rango de 2θ , entre 20 y 30 ^{4,5}, que la tela de carbono en torno a por lo que es probable que esos picos estén ocultos por la señal de la tela de carbono.

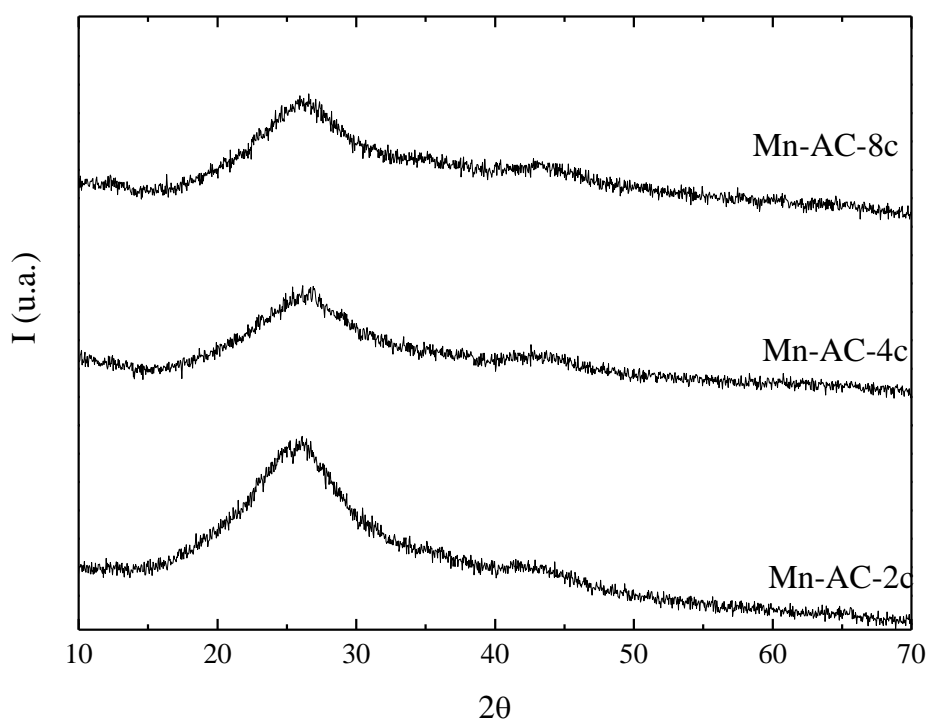


Figura 6.8. Difractogramas de rayos X obtenidos para las muestras obtenidas a partir de acetilacetonato de manganeso 2, 4 y 8 ciclos de electrodeposición.

Muestras preparadas con ambos óxidos: MnCo-AC, CoMn-AC y MnCo50-AC

En la figura 6.10 se recogen los diagramas de difracción de rayos X para las muestras MnCo-AC-1c, CoMn-AC-1, MnCo50-AC-3c y MnCo50-AC-6c. En todos los casos, se observa un diagrama similar al de la tela de carbono, característico de materiales amorfos o de baja cristalinidad, por lo que no se puede determinar a partir de ellos qué tipo de óxidos de Mn y de Co se encuentran electrodepositados sobre la tela de carbono.

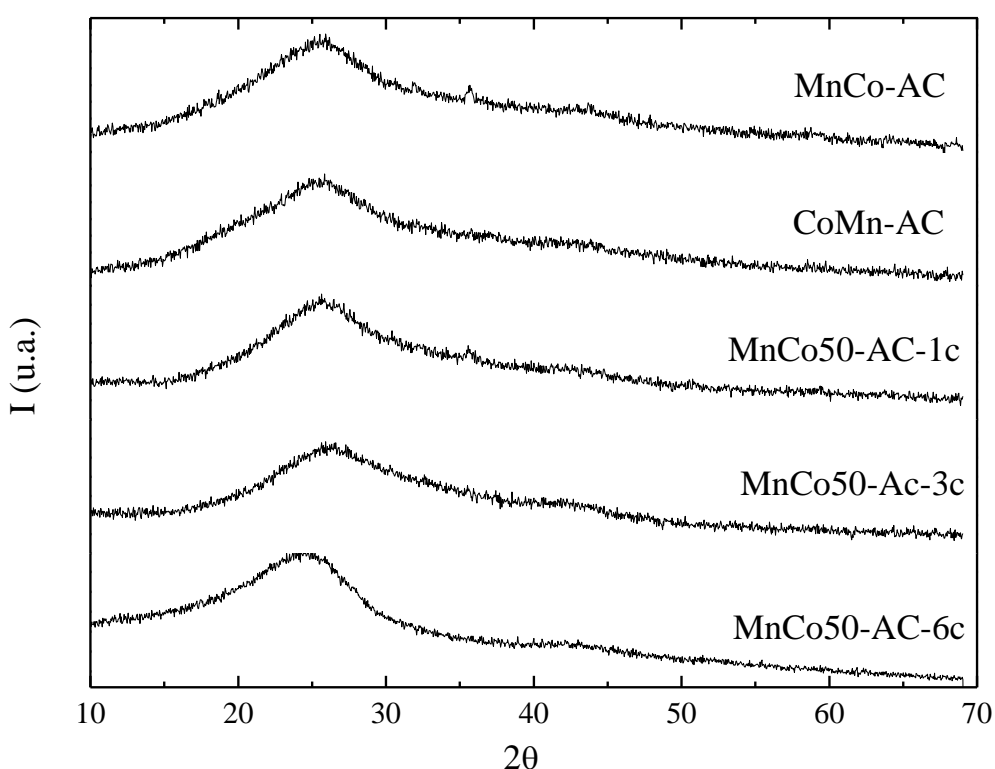


Figura 6.10. Diagramas de DRX de las muestras de las muestras MnCo-AC y CoMn-AC, y de las muestras MnCo50-AC obtenidas con 1, 3 y 6 ciclos de electrodeposición.

6.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

Tanto la morfología como la distribución de los óxidos depositados sobre la tela de carbono se han estudiado mediante microscopía electrónica de barrido SEM.

Muestras Co-AC

Al igual que sucedía con el precursor de sulfato de cobalto CoSO_4 el material depositado queda recubriendo alrededor de la superficie de las fibras (capítulo anterior). En la figura 6.11 se muestra una composición de imágenes para diferente número de electrodeposiciones.

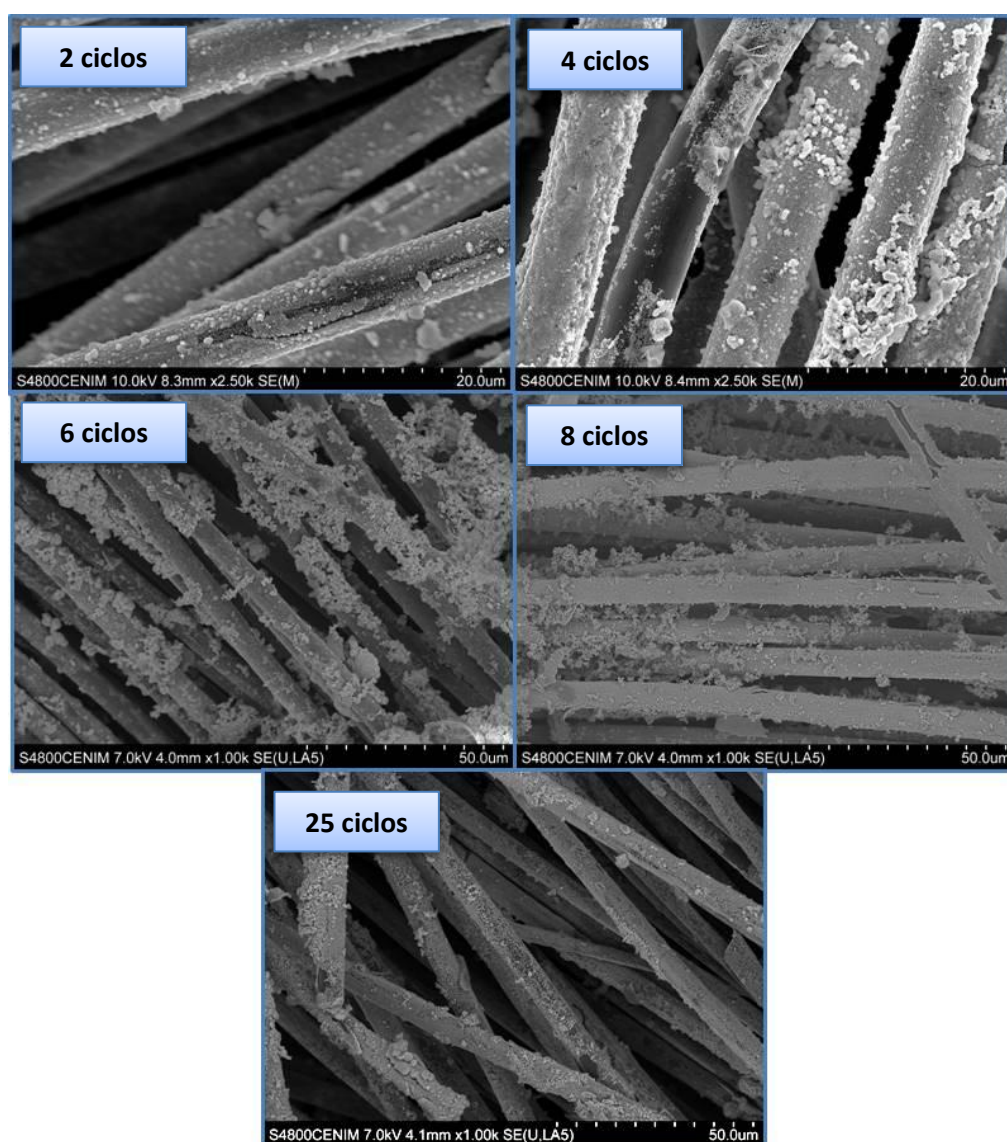


Figura 6.11. Micrografías SEM de varias muestras Co-AC obtenidas desde 2 a 25 ciclos, en las que se observa el progresivo aumento de material depositado sobre las fibras de la tela de carbono.

En las diferentes imágenes mostradas que claro que al aumentar el número de ciclos las fibras se recubren progresivamente con el óxido/oxihidróxido de Co amorfo en mayor medida en función del número de ciclos aplicados, una morfología similar ya se ha observado previamente en estos compuestos.

Una ampliación de las micrografías a mayores aumentos (Figura 6.12) permite comprobar que el óxido de Co depositado tiene una estructura laminar, con láminas asociadas dando lugar a agregados con una estructura abierta^{6,7}. Esta estructura ya se ha formado también es similar a la observada para el óxido de Co electrodepositado a partir del precursor CoSO_4 . El tamaño de las láminas es de unos 100-150 nm de longitud para bajos números de ciclos y aproximadamente 10 nm de espesor. Cuando se observan las muestras depositadas con mayor número de ciclos hay un crecimiento de las láminas hasta alcanzar 200 nm en longitud para la mayoría de las láminas con un espesor similar las anteriores de 10 nm. Entre las láminas aparecen huecos con un tamaño similar a la longitud de las láminas. La presencia de estos huecos favorece que el electrolito acceda a la mayor parte del óxido depositado y también a la superficie de las nanofibras de carbono.

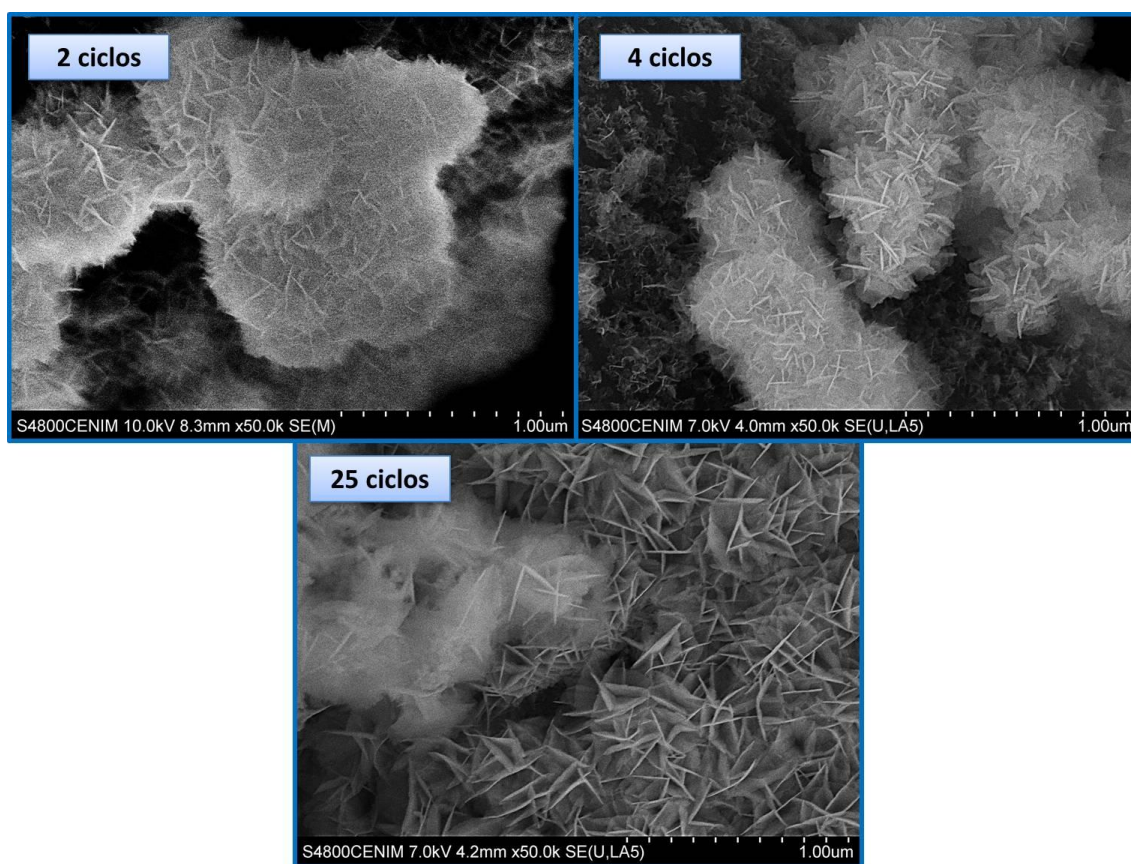


Figura 6.12. Micrografías SEM para las muestras Co-AC-2c, 4c y 25c, en las que se observa el tamaño de las láminas y el crecimiento que se da a mayor número de ciclos de electrodeposición.

Muestras Mn-AC

En la figura 6.13 se observa que el óxido de Mn se deposita sobre las fibras de carbono, quedando éstas recubiertas de manera bastante uniforme a medida que aumenta el número de ciclos, es decir a medida que aumenta el contenido del óxido. Este resultado es diferente que el encontrado cuando se utiliza el precursor MnSO_4 , en el anterior capítulo se mostraba que se formaban grandes agregados de óxido de Mn sobre las fibras de carbono.

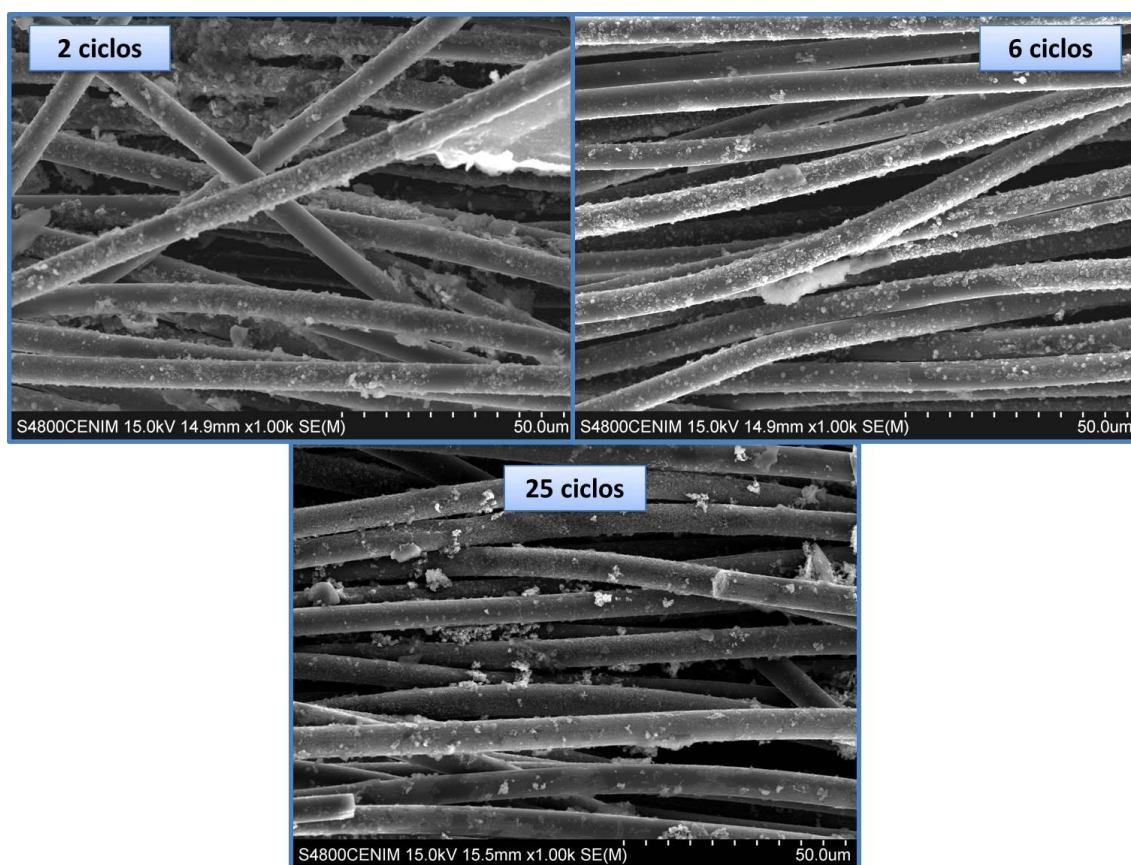


Figura 6.13. Micrografías SEM a pocos aumentos correspondientes a las muestras Mn-AC obtenidas con 2, 6 y 25 ciclos en las que se observa el diferente comportamiento respecto al precursor sulfato recubriendo las fibras de la tela de carbono.

A mayores aumentos (Figura 6.14) se observa que el óxido de Mn depositado a partir del precursor $\text{Mn}(\text{acac})_2$ va recubriendo progresivamente las fibras, formando láminas asociadas entre sí en agregados con una estructura abierta, en una morfología ya observada en la bibliografía^{8,9}. La longitud de las láminas varía entre 150-200 nm y el espesor de éstas se encuentra en un intervalo de 17-40 nm.

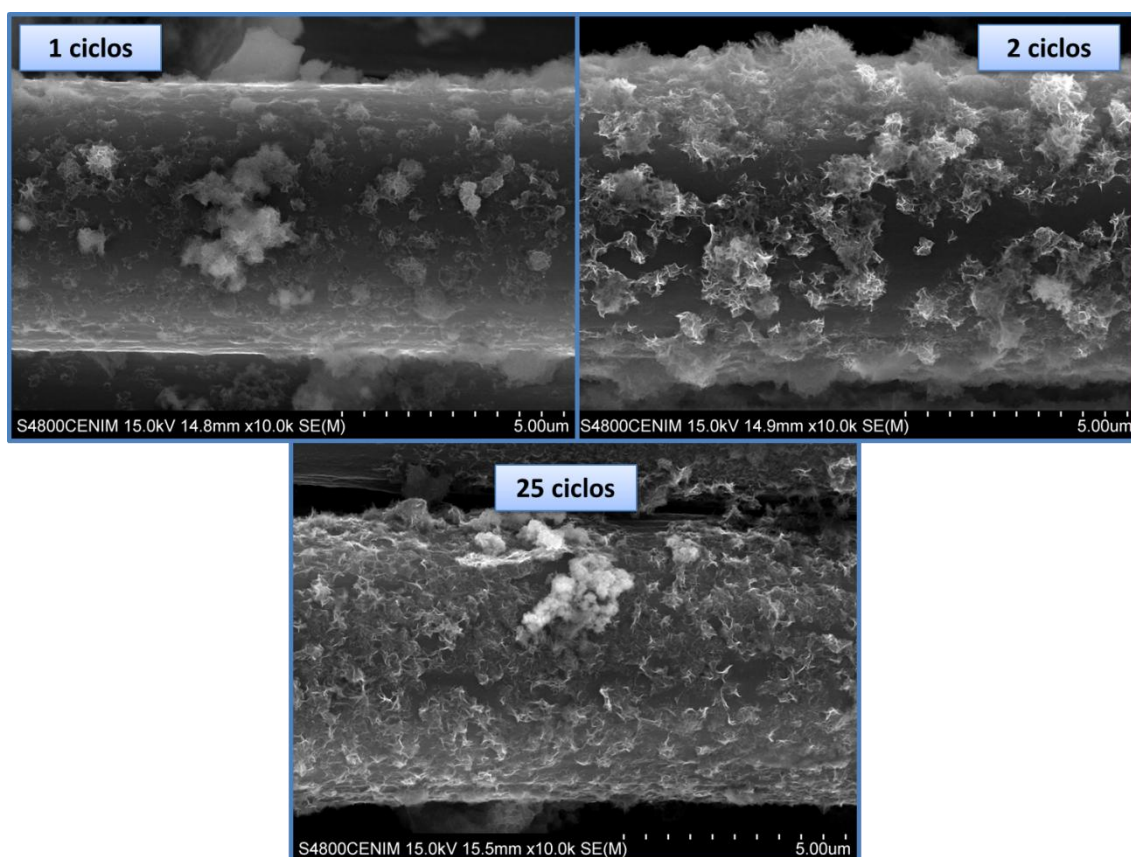


Figura 6.14. Micrografías SEM en las que se observa como el recubrimiento de las fibras se va incrementando con el número de ciclos, así como el tamaño de las láminas.

Muestras preparadas con ambos óxidos: MnCo-AC, CoMn-AC y MnCo50-AC.

Las muestras en las que se ha depositado los dos óxidos, es decir el óxido de Co y el de Mn, también han sido estudiadas por SEM. En las figuras 6.15 (a y b) y 6.16 (a y b) se presentan las micrografías obtenidas para las muestras MnCo-AC-1c y CoMn-AC-1c, respectivamente. En ambos casos se observa una morfología similar destacando la presencia de agregados de aspecto esponjoso, siendo estos agregados de mayores tamaños y más numerosos para la muestra CoMn-AC-1c que para la muestra MnCo-AC-1c. Dado que los agregados de los dos óxidos tienen una forma parecida, resulta muy difícil identificarlos por su forma. Sin embargo el análisis de los resultados obtenidos por EDS confirma la presencia de los dos óxidos depositados sobre las fibras de carbono.

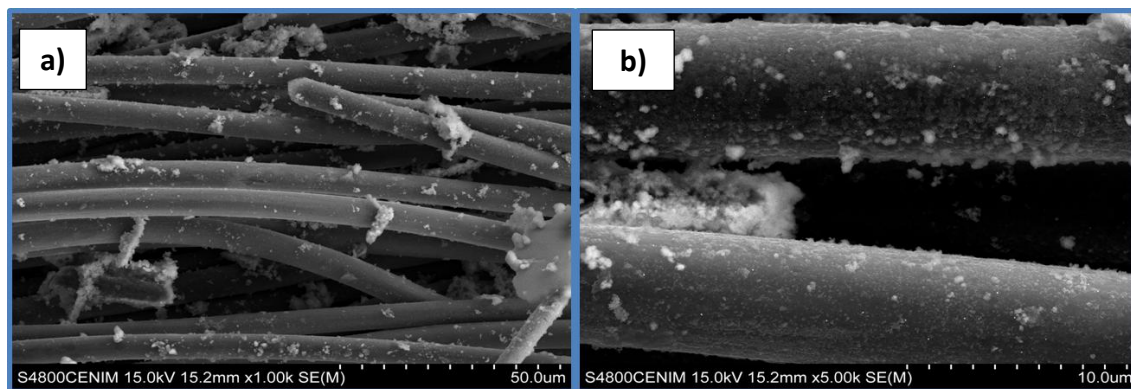


Figura 6.15. Micrografías SEM de la muestra MnCo-AC-1c en las que se muestra, la presencia de grandes agregados (a) y el recubrimiento uniforme de todas las fibras (b)

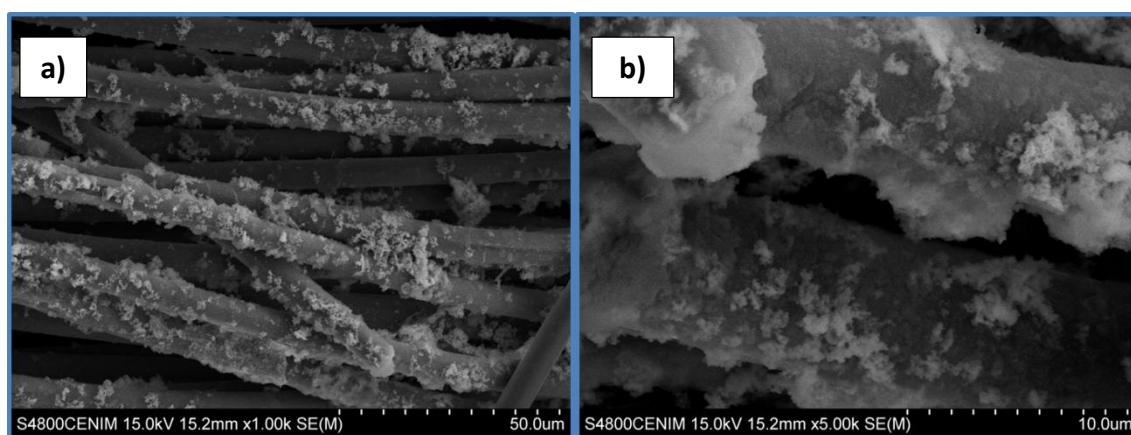


Figura 6.15. Micrografías SEM de la muestra CoMn-AC-1c en las que se muestra, la presencia de agregados dispersados en toda la fibra (a) y a mayor detalle se puede observar el aspecto esponjoso de dichos agregados alrededor de las fibras.(b).

En cuanto a las muestras MnCo50-AC, en las que se depositaron simultáneamente los dos óxidos, se presentan las micrografías para la muestra de 1 ciclo y la de 6 ciclos en la Figura 6.17. Se observa que las fibras aparecen más recubiertas por los dos óxidos cuando se aumenta el número de ciclos, disminuyendo la presencia de agregados no asociados a las fibras. En estas muestras tampoco se puede identificar cuáles son los agregados de cada uno de los dos óxidos. No obstante, ambos óxidos están depositados sobre las fibras de carbono, tal y como se deduce de los resultados de EDS.

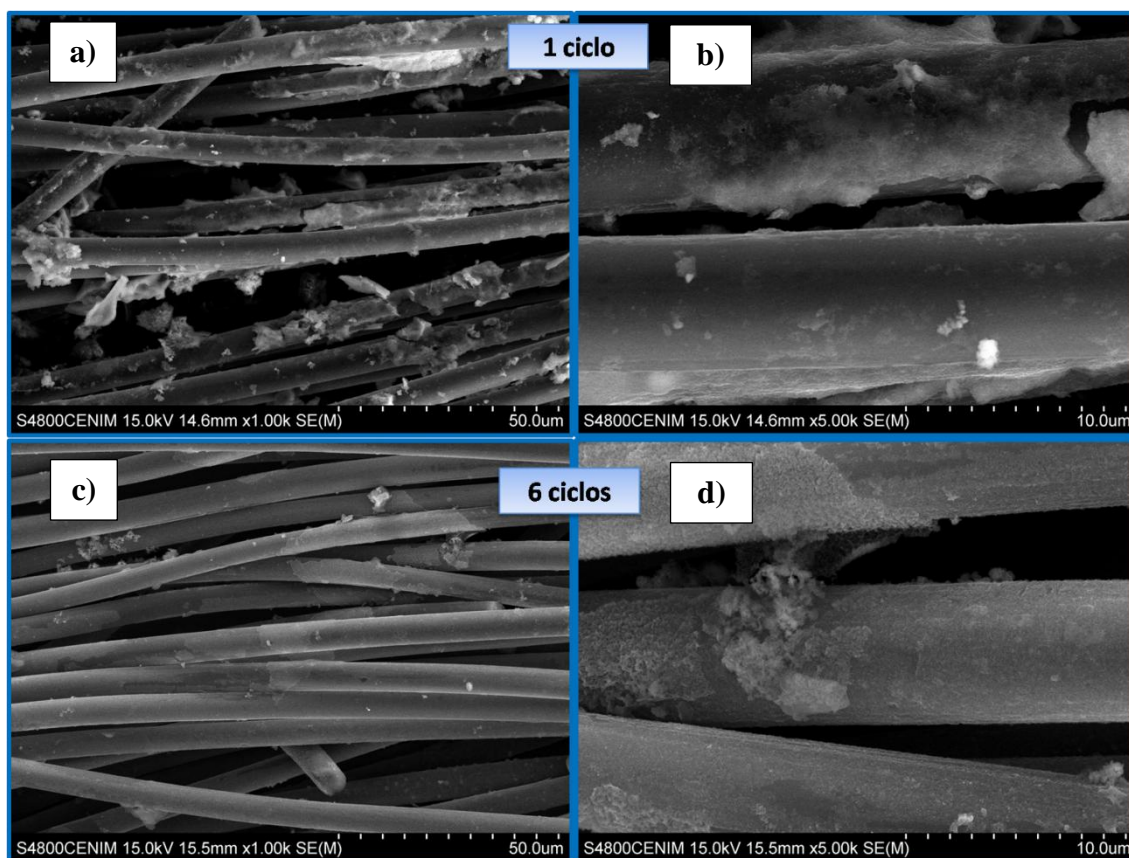


Figura 6.17. Micrografías de las muestras depositadas simultáneamente de MnCo50-AC-1c y MnCo50-AC-6c, en las que se observa la mejor distribución sobre las fibras al aumentar los ciclos de electrodeposición.

El análisis por EDS de las muestras que tienen los dos óxidos depositados sobre las fibras de carbono, nos ha permitido conocer cuál es el contenido relativo de esos óxidos. Estos resultados se recogen en la tabla 6.1. La relación atómica Mn/Co varía de unos óxidos a otros. La relación es diferente para los óxidos MnCo-AC-1c, CoMn-AC-1c y MnCo50-AC-1c. Por tanto, el contenido relativo depende de la manera en la que los óxidos fueron electrodepositados, es decir secuencialmente o simultáneamente, y en el primer caso depende del orden de electrodeposición elegido. Para los óxidos depositados simultáneamente, la relación atómica Mn/Co también varía con el número de ciclos aplicados en la electrodeposición. Como en todos los casos $Mn/Co > 1$, hay una preferencia a la electrodeposición del óxido de Mn frente al óxido de Co. Al aumentar el número de ciclos en la electrodeposición simultánea, disminuye el cociente Mn/Co; por tanto la preferencia a electrodepositar óxido de Co aumenta con el número de ciclos.

Tabla 6.1. Contenidos totales y relativos de los dos óxidos. Resultados obtenidos por análisis EDS.

Muestra	Óxido	Relación atómica
	(% peso)	Mn/Co
MnCo-AC-1c	23	0.68/0.32
CoMn-AC-1c	26	0.55/0.45
MnCo50-AC-1c	24	0.913/0.087
MnCo50-AC-6c	24	0.77/0.23

6.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

La caracterización electroquímica se realizó empleando KOH 1M como electrolito, al igual que se hizo en el capítulo 5, debido a la mayor estabilidad de los óxidos depositados en ese medio. Las medidas electroquímicas fueron realizadas en una celda de 3 electrodos, en la que el electrodo de trabajo fue la tela de carbono junto con el óxido depositado, el electrodo de referencia fue Hg/HgO y el contraelectrodo fue un hilo de platino enrollado en espiral, de nuevo el colector de corriente empleado fue un cilindro de oro.

6.3.1. MEDIDAS POTENCIODINÁMICAS.

A continuación se recogen las ciclovoltametrías asociadas a las diferentes series de compuestos preparados con el precursor acetilacetonatos. Al igual que en el caso del precursor sulfato se realizaron medidas a bajas densidades de corriente para observar los procesos electroquímicos producidos en la interfase electrolito/electrodo. En todos los casos respecto a la tela de carbono se produce un aumento de la capacidad como revela el aumento en la densidad de corriente.

Muestras Co-AC

En la figura 6.18 se presenta la ciclovoltametría de los electrodos Co-AC preparados con 1, 6 y 25 ciclos. Como referencia también se recoge la ciclovoltametría de la tela de carbono.

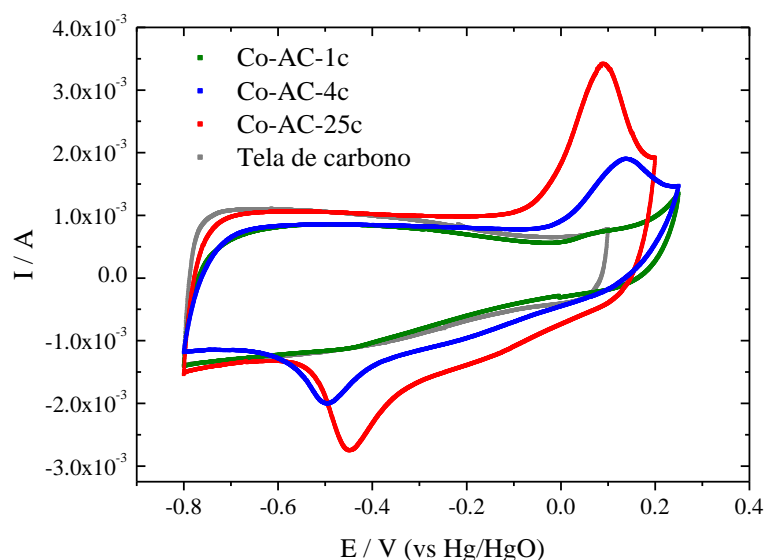


Figura 6.18. Ciclovoltametrías de los electrodos Co-AC-1c, -4c y 25-c. También se muestra la ciclovoltametría de la tela de carbono. La velocidad de barrido en voltaje fue de 0.5 mV/s en todos los casos.

Se observa la presencia de dos picos redox, uno anódico y otro catódico, asociados con la oxidación y la reducción del óxido de Co, respectivamente. Estos picos aparecen a 0.05 V y -0.4 V, respectivamente^{10,11}. Cabe señalar que al aumentar el contenido del óxido de cobalto, el potencial al que se producen dichas reacciones se desplaza ligeramente. También se observa la forma rectangular de la respuesta electroquímica de doble capa, que está mayoritariamente asociada con la presencia de la tela de carbono.

Muestras Mn-AC

Las ciclovoltametrías presentan una forma similar a las anteriores (Figura 6.19). Se observan dos picos anódicos a -0.25 y 0.1 V y dos picos catódicos a -0.4 y -0.1 V debidos a la presencia del óxido de Mn sobre las nanofibras de carbono^{12,13}. También se observa la forma rectangular característica de la tela de carbono.

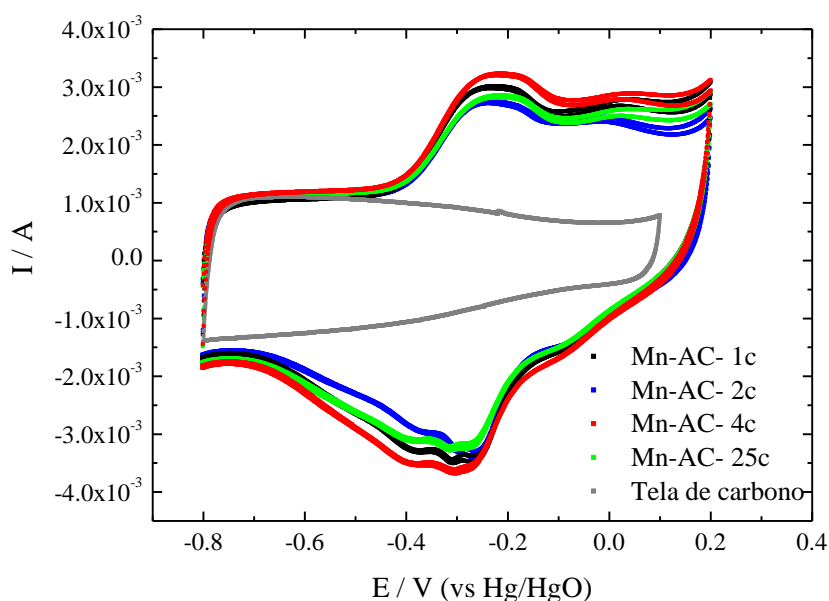


Figura 6.19. Ciclovoltametrías de los electrodos Mn-AC-1c, -2c, -6c y 25-c. También se muestra la ciclovoltametría de la tela de carbono.

Muestras MnCo50-AC, MnCo-AC y CoMn-AC

En el caso de las ciclovoltametrías para los electrodos que tienen los dos óxidos depositados sobre la tela de carbono, que se muestran en la figura 6.20, Se observan los picos anódicos y catódicos debidos a las reacciones de oxidación y reducción del óxido de manganeso, los dos picos anódicos aparecen a -0.25 y 0.1 V y los dos picos catódicos a -0.4 y -0.1 V. También se observa el pico anódico a 0.05 V y el catódico a -0.4 V debidos a reacciones de oxidación y de reducción del óxido de Co. La intensidad de los picos parece estar de acuerdo con los contenidos relativos Mn/Co deducidos de los resultados EDS. Así, en las muestras MnCo-AC-1c y CoMn-AC-1c, en las cuales el contenido de Co es más alto respecto al de Mn, la intensidad del pico anódico a 0.1 V (debido a la contribución del óxido de Co) es mayor que la intensidad del pico anódico a -0.25 V (debido al óxido de Mn). Este efecto es menos claro para las muestras MnCo50 en la cuales el contenido del óxido de Co aumenta frente al óxido de Mn al aumentar el número de ciclos en la preparación del material (Figura 6.21).

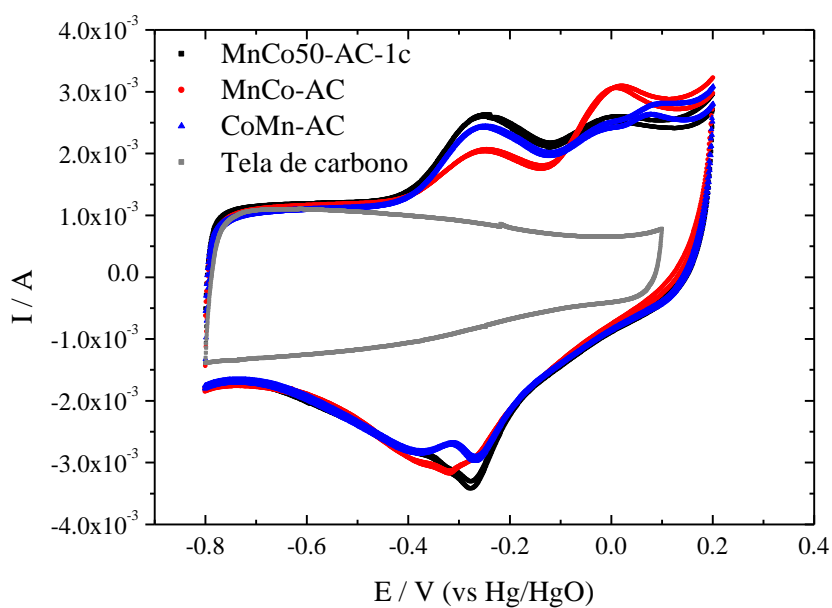


Figura 6.20. Ciclovoltametrías de los electrodos MnCo50-AC-1c, MnCo-AC-1c y CoMn-AC-1c. También se muestra la ciclovoltametría de la tela de carbono. La velocidad de barrido en voltaje fue de 0.5 mV/s en todos los casos

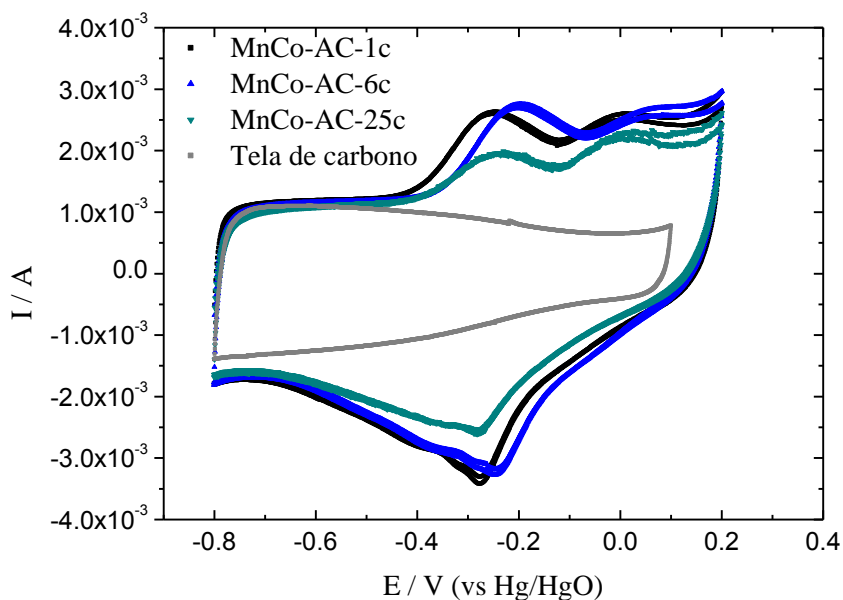


Figura 6.21. Ciclovoltametrías de los electrodos MnCo50-1c, -6c y 25c. También se muestra la ciclovoltametría de la tela de carbono sola. La velocidad de barrido en voltaje fue de 0.5 mV/s en todos los casos

6.3.2. MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS

Muestras Co-AC

En la figura 6.22 se recogen los resultados galvanostáticos obtenidos a baja corriente (1 mA), que equivale a una densidad de corriente de 0.9 A/cm^2 . Los electrodos fueron preparados por electrodeposición de 1, 4 y 25 ciclos. Como referencia también se ha incluido los resultados galvanostáticos de la tela de carbono sola.

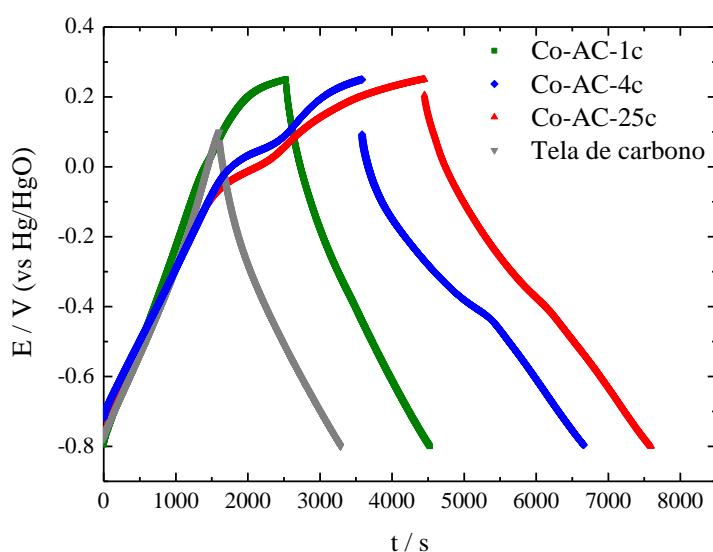


Figura 6.22. Resultados galvanostáticos obtenidos a 1 mA para las muestras Co-AC-1c, -4c y -25c, y para la tela de carbono sola.

Como era de esperar por lo observado por las ciclovoltametrías, las medidas galvanostáticas medidas a 1 mA muestran una forma triangular deformada debido a la presencia de reacciones pseudocapacitivas del óxido depositado. Esta contribución no es muy importante, pues la respuesta global es que el voltaje varía con el tiempo. Si la respuesta global estuviera dominada por el proceso redox, la representación galvanostática mostraría un plateau en carga y otro en descarga.

El cálculo de la resistencia en serie del dispositivo (ESR) a partir de las galvanostáticas, revela que se va incrementando el valor de la resistencia en función del contenido del óxido. Obteniéndose valores desde los 10Ω para bajos contenidos de óxido (1c) aumentando progresivamente hasta alcanzar los 22Ω para contenidos superiores al 20 % (6, 8 y 25 ciclos). A

partir de las gráficas en descarga, se ha determinado la capacidad de la celda, y entonces la capacidad específica del electrodo.

Teniendo en cuenta la capacidad específica experimental de los electrodos con óxidos depositados y la capacidad específica experimental de la tela de carbono sola, se ha estimado la capacidad específica del óxido aplicando la ecuación (5.1), ya discutida en el capítulo anterior. En la tabla 6.2 se resumen los resultados obtenidos para las muestras Co-AC preparadas aplicando varios ciclos de electrodeposición.

Tabla 6.2. Contenido del óxido de Co (% óxido), capacidad específica del electrodo (C_{1mA}) medida a 1mA, capacidad específica estimada para el óxido de Co depositado ($C_{óxido}$) y aumento de la capacidad del electrodo respecto de la tela de carbono (Aumento %).

Muestra	Óxido (% peso)	C_{1mA} (F/g)	$C_{óxido}$ (F/g)	Aumento (%)
Tela de Carbono	--	140	--	--
Co-AC-1c	7	199	998	42
Co-AC-2c	10	222	960	59
Co-AC-3c	12	240	951	72
Co-AC-4c	18	270	883	93
Co-AC-6c	21	217	506	55
Co-AC-8c	21	210	476	50
Co-AC-25c	21	222	536	58

Comparando los valores obtenidos para el precursor de acetilacetonato de cobalto frente a los valores obtenidos cuando se producía la electrodeposición a partir del correspondiente sulfato se observa que los contenidos de óxido para 1, 3 y 6 ciclos van aumentando de manera similar 7, 12 y 21 para el acetilacetonato frente a 8, 14 y 17 para el sulfato de cobalto. Sin embargo la capacidad específica del material en el caso de los sulfatos no aumentaba sino que se mantenía en un intervalo de 190-180 F/g (capítulo 5.2). En el caso del acetilacetonato la cantidad depositada aumenta y a su vez también se incrementa la capacidad específica hasta alcanzar un valor máximo de 270 F/g en el caso de la muestra Co-AC-4c, que presenta hasta un 18 % en peso de óxido. El valor medio de la capacidad del óxido de Co es de 944 F/g. Para mayores contenidos del óxido de Co (muestras Co-AC-6c, -8c y -25c) la capacidad del electrodo disminuye y el óxido de Co depositado contribuye con una capacidad específica menor, entre

476 y 536 F/g, es decir su eficiencia disminuye. El valor de 944 F/g del óxido de Co depositado es cercano al valor teórico de CoOOH y de Co(OH)_2 , de 1050 F/g, y muy diferente de la capacidad teórica del óxido Co_3O_4 , de 766 F/g. Estos resultados sugieren que el óxido depositado es el hidróxido u oxohidróxido de cobalto.

Cuando el contenido del óxido depositado es superior al 18%, la capacidad específica de éste disminuye notablemente, algo observado en trabajos previos^{14,15,16}. Probablemente, el recubrimiento de las fibras de carbono por una capa más gruesa de óxido de Co, tal y como se observa por SEM, hace que no todo el óxido depositado sea electroquímicamente activo, y solo sea activo el óxido que está en contacto directo con las fibras de carbono quedando la capacidad asociada al óxido de 506 F/g.

Muestras Mn-AC

En la Figura 6.23 se recogen los resultados galvanostáticos de los electrodos Mn-AC preparados con diferentes ciclos de electrodeposición, así como los resultados de la tela de carbono sola.

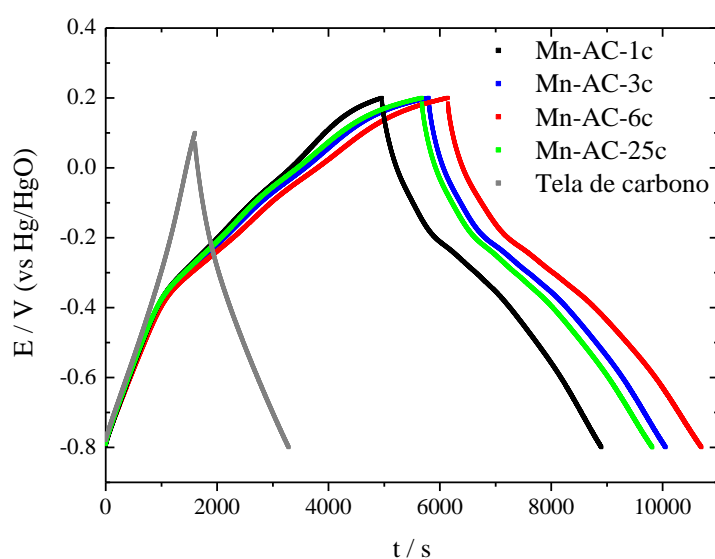


Figura 6.23 . Resultados galvanostáticos obtenidos a 1 mA para las muestras Mn-AC-1c, -3c, -6c, -25c y para la tela de carbono sola

En el caso de las muestras de la serie del manganeso el cálculo de la ESR se observa que aumenta ligeramente de 4 a 8 Ω con el contenido del óxido depositado, siendo de 4 para las muestras de 1 a 3 ciclos y 8 cuando alcanzamos porcentajes de óxido superiores al 20 %, en los ciclos 6, 8 y 25. De manera paralela a lo discutido en el apartado anterior, a partir de las

resultados galvanostáticos se ha determinado la capacidad específica del electrodo y se ha estimado la capacidad específica del óxido de Mn depositado. Estos resultados se recogen en la tabla 6.3.

Tabla 6.3. Contenido del óxido de Mn (**% óxido**), capacidad específica del electrodo (**C_{1mA}**) medida a 1mA, capacidad específica estimada para el óxido de Mn depositado (**$C_{óxido}$**) y aumento de la capacidad del electrodo respecto de la tela de carbono (**Aumento %**).

Ciclos	% óxido	C_1 (F/g)	$C_{óxido}$ (F/g)	Aumento (%)
Tela de Carbono	--	140	--	--
Mn-AC-1c	13.5	284	1200	103
Mn-AC-2c	17.1	318	1188	128
Mn-AC-3c	17.8	318	1140	127
Mn-AC-4c	20.7	312	971	123
Mn-AC-8c	22.4	311	902	122
Mn-AC-25c	21.7	304	897	118

La serie de manganeso presenta un comportamiento electroquímico diferente a la serie preparada en el caso de los sulfatos. Como ya se ha visto previamente a diferencia de lo que ocurría con el precursor $MnSO_4$ el contenido se incrementa hasta alcanzar valores superiores al 20% dando lugar a un aumento de la capacidad específica del material. La capacidad del electrodo aumenta hasta casi un 130 % respecto de la tela de carbono, y se alcanza un valor máximo de 318 F/g para las muestras preparadas por electrodeposición acumulativa de 2 y 3 ciclos. El cálculo de la capacidad asociada al óxido La capacidad del óxido depositado con un valor medio de 1176 F/g para las muestras preparadas hasta 3 ciclos, es decir hasta un 18 % en peso. Este valor es muy próximo a la capacidad teórica de MnO_2 y $MnOOH$, de 1370 F/g, lo que sugiere que es este óxido u oxihidróxido de Mn el que se ha depositado sobre las fibras de la tela de carbono.

Para contenidos superiores al 18 % en peso, la capacidad específica del óxido de Mn depositado disminuye a valores próximos a los 900 F/g lo cual parece indicar al igual que ocurría con el Co que al aumentar la densidad de la capa depositada se reduce la capacidad del

óxido¹⁷. Esta disminución, sin embargo, es menor que la observada para el óxido de Co cuando los contenidos de este óxido son superiores al 18 % en peso.

Muestras MnCo50-AC, MnCo-AC y CoMn-AC

En la figura 6.24 se recogen los resultados de las medidas galvanostáticas para varias muestras que presentan los dos óxidos, de Co y Mn, depositados sobre la tela de carbono. Como referencia también se ha incluido la tela de carbono sola.

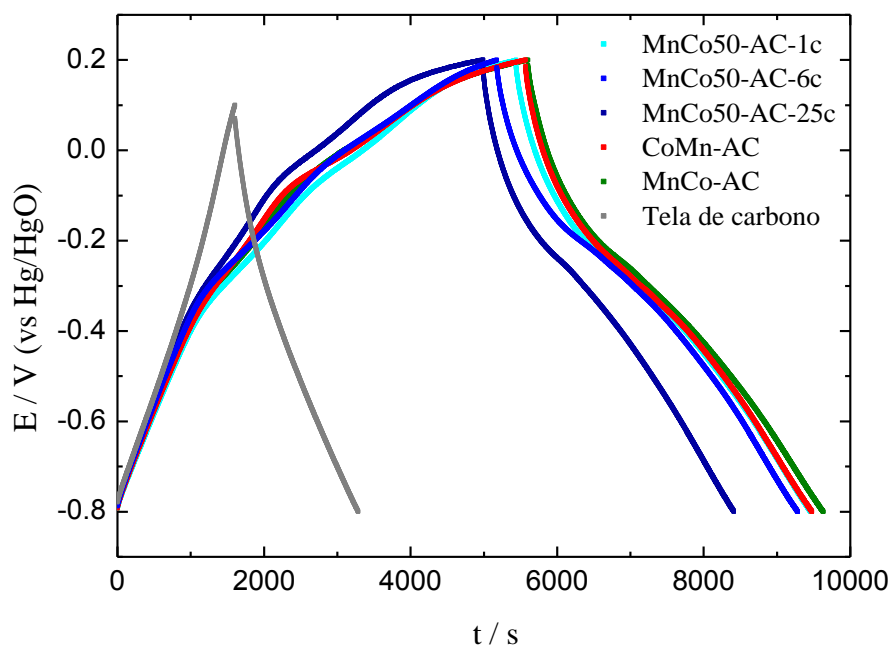


Figura 6.24. Resultados galvanostáticos obtenidos a 1 mA para las muestras CoMn-AC, MnCo-AC, MnCo50-AC-1c, -6c y -25c, y para la tela de carbono sola.

Los gráficos galvanostáticos son parecidas a las de las muestras Co-AC y Mn-AC, en las cuales solo un óxido se ha depositado sobre la tela de carbono. A partir de los resultados galvanostáticos de las muestras MnCo50-AC, MnCo-AC y CoMn-AC, se ha determinado la capacidad específica de los electrodos y también se ha calculado la capacidad específica debida a los dos óxidos depositados. Estos resultados se recogen en la tabla 6.4.

Los valores de capacidad específica de los electrodos son mayores que los obtenidos cuando empleamos como precursor el sulfato, cuyo valor máximo es de 264F/g para la muestra MnCo-1c del capítulo 5. Las capacidades específicas tienen valores en torno a 275 F/g, dentro de un error del 10 %, y los contenidos en óxido son mayores que el 22%.

Tabla 6.4. Contenido de los dos óxidos (**% óxido**), capacidad específica del electrodo (C_{1mA}) medida a 1mA, capacidad específica estimada para los dos óxidos depositados ($C_{óxido}$) y aumento de la capacidad del electrodo respecto de la tela de carbono (**Aumento %**).

Muestra	Nº ciclos	Óxido (% peso)	C_1 (F/g)	$C_{óxido}$ (F/g)	Aumento (%)
Tela de carbono	--	--	140	--	--
MnCo-AC-1c	1+1	26	286	700	105
CoMn-AC-1c	1+1	23	277	734	98
MnCo50-AC	1	24	277	716	98
	2	21	251	675	79
	3	22	277	771	98
	4	20	258	736	85
	6	24	298	812	113
	8	23	272	705	95
	25	22	254	661	82

La capacidad específica de los electrodos muestra valores en el intervalo 250-300 F/g, muy parecidos a los encontrados cuando se deposita solamente el óxido de Co o el óxido de Mn. Sin embargo, los contenidos de los óxidos en las muestras MnCo-AC, CoMn-AC y MnCo50-AC son ligeramente mayores que en las muestras Co-AC y Mn-AC para bajos números de ciclos. La capacidad específica de los dos óxidos depositados en las muestras MnCo-AC, CoMn-AC y MnCo50-AC tiene valores en torno a 700 F/g. Este valor es inferior a la capacidad específica del óxido de Mn (1176 F/g) depositado en las muestras Mn-AC y a la capacidad específica del óxido de Co (944 F/g) depositado en las muestras Co-AC para contenidos de óxido inferiores al 18 %. Los menores valores de capacidad específica del óxido en las muestras MnCo-AC, CoMn-AC y MnCo50-AC parecen estar relacionados con la mayor cantidad de óxido depositada (entre el 20 y el 26%) y con el hecho de que no todo el contenido de óxido depositado sea electroquímicamente activo. Un resultado similar se ha encontrado en las muestras Co-AC y Mn-AC cuando el contenido de óxido depositado es mayor que el 18 % en peso.

Para comprobar si la capacidad total de los electrodos que tienen los dos óxidos depositados, es decir la capacidad de los electrodos MnCo-AC, CoMn-AC y MnCo50-AC depende o no del

contenido relativo de los tres componentes (tela de carbono, óxido de Mn y óxido de Co) y de las capacidades específicas de esos tres componentes, hemos calculado la capacidad específica de los electrodos en base a una mezcla de fases, y hemos comparado los valores calculados con los experimentales. La capacidad se ha calculado aplicando la ecuación:

$$C_{cal} = \frac{C_{1tela} \cdot m_{tela} + C_{1Mn} \cdot m_{Mn} + C_{1Co} \cdot m_{Co}}{100} \quad (6.1)$$

Donde m_{tela} , m_{Mn} y m_{Co} son los porcentajes en peso de la tela de carbono, óxido de Co y óxido de Mn, y C_{1tela} , C_{1Mn} y C_{1Co} son las capacidades específicas de la tela de carbono, óxido de Co y óxido de Mn, respectivamente. En la tabla 6.5 se comparan los valores de capacidad específica calculados según la ecuación (6.1) y los valores experimentales.

Tabla 6.5. Contenido relativo de los óxidos (**Mn/Co**), capacidades específicas experimentales (C_{1exp}) y capacidades específicas calculadas, $C_{1calc(1)}$ y $C_{1calc(2)}$ aplicando la ecuación (6.1) y tomando valores diferentes para las capacidades específicas de los dos óxidos depositados.

Muestra	Mn/Co	C_{1exp} (F g ⁻¹)	$C_{1cal(1)}$ (F g ⁻¹)	$C_{1cal(2)}$ (F g ⁻¹)
MnCo-AC-1c	0.68/0.32	286	386	305
CoMn-AC-1c	0.55/0.45	277	349	274
MnCo50-AC-1c	0.913/0.087	277	382	314
MnCo50-AC-6c	0.77/0.23	298	373	301

Para los dos cálculos, $C_{1cal(1)}$ y $C_{1cal(2)}$, se ha tomado $C_{1tela} = 140$ F/g. Sin embargo, para $C_{1cal(1)}$ se ha tomado los valores de C_{1Mn} y C_{1Co} cuando el contenido de estos óxidos es inferior al 18 % y para el cálculo de $C_{1cal(2)}$ se ha tomado los valores C_{1Mn} y C_{1Co} cuando el contenido de estos óxidos es superior al 18 % en peso. Concretamente, en el primer caso se ha tomado los valores 1172 F/g y 900F/g para C_{1Mn} y C_{1Co} , respectivamente, y en el segundo caso los valores de 900 F/g y 510 F/g para C_{1Mn} y C_{1Co} , respectivamente. Encontramos que los valores de la columna $C_{1cal(2)}$ son más cercanos a los valores experimentales que los valores de la columna $C_{1cal(1)}$. Esto es probablemente debido a que el contenido de óxido de las muestras MnCo-AC, CoMn-AC y MnCo50-AC es mayor que el 18% en peso, y consecuentemente es más realista elegir los valores de C_{1Mn} y C_{1Co} para contenidos superiores al 18% en peso.

Comparativa de las capacidades específicas de los electrodos

En la figura 6.25 se recoge a modo de resumen las capacidades específicas obtenidas a 1 mA para varios de los electrodos estudiados en este capítulo. Los mayores valores, de 318 y 270 F/g, se han obtenido para la muestra Mn-AC-3c y Co-AC-4c. Las muestras que tienen los dos óxidos (CoMn-AC, MnCo-AC, CoMn50-AC-1c y CoMn50-AC-6c) presentan valores inferiores de capacidades específicas. Por tanto, en términos de capacidad específica no hay una ventaja de las muestras que tienen las mezclas de los dos óxidos frente a las muestras que sólo tienen el óxido de Mn.

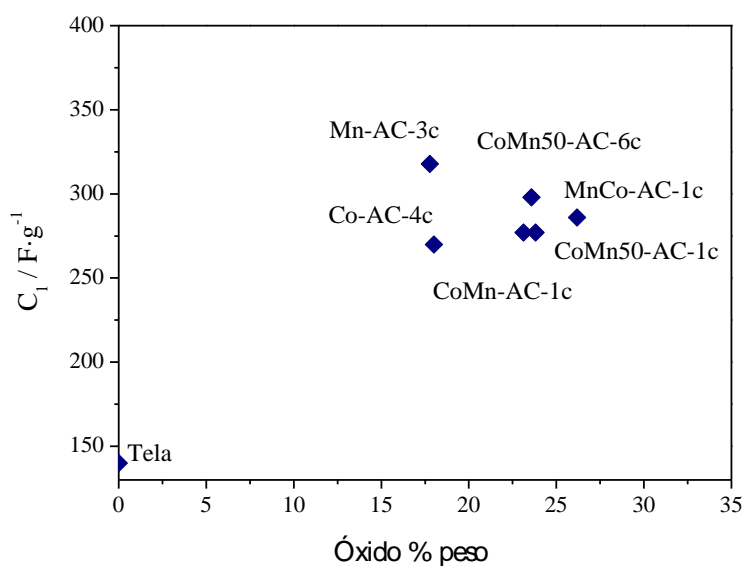


Figura 6.25. Capacidad específica de los electrodos, medida a 1 mA, frente al contenido de óxido electrodepositado. Como referencia se ha incluido la tela de carbono sola.

6.3.3. DEPENDENCIA DE LA CAPACIDAD ESPECÍFICA CON LA DENSIDAD DE CORRIENTE.

Para todos los electrodos preparados se llevó a cabo un estudio de la dependencia de la corriente. En la Figura 6.26 se representa la capacidad específica de los electrodos en función de la densidad de corriente para las muestras preparadas para la serie Mn-AC (1, 2 4 y 25 ciclos), la serie de Co-AC (1, 3 y 25 ciclos) y las muestras con mezclas de ambos óxidos. En todos los casos a medida que aumenta la corriente, disminuye el tiempo de carga y de descarga.

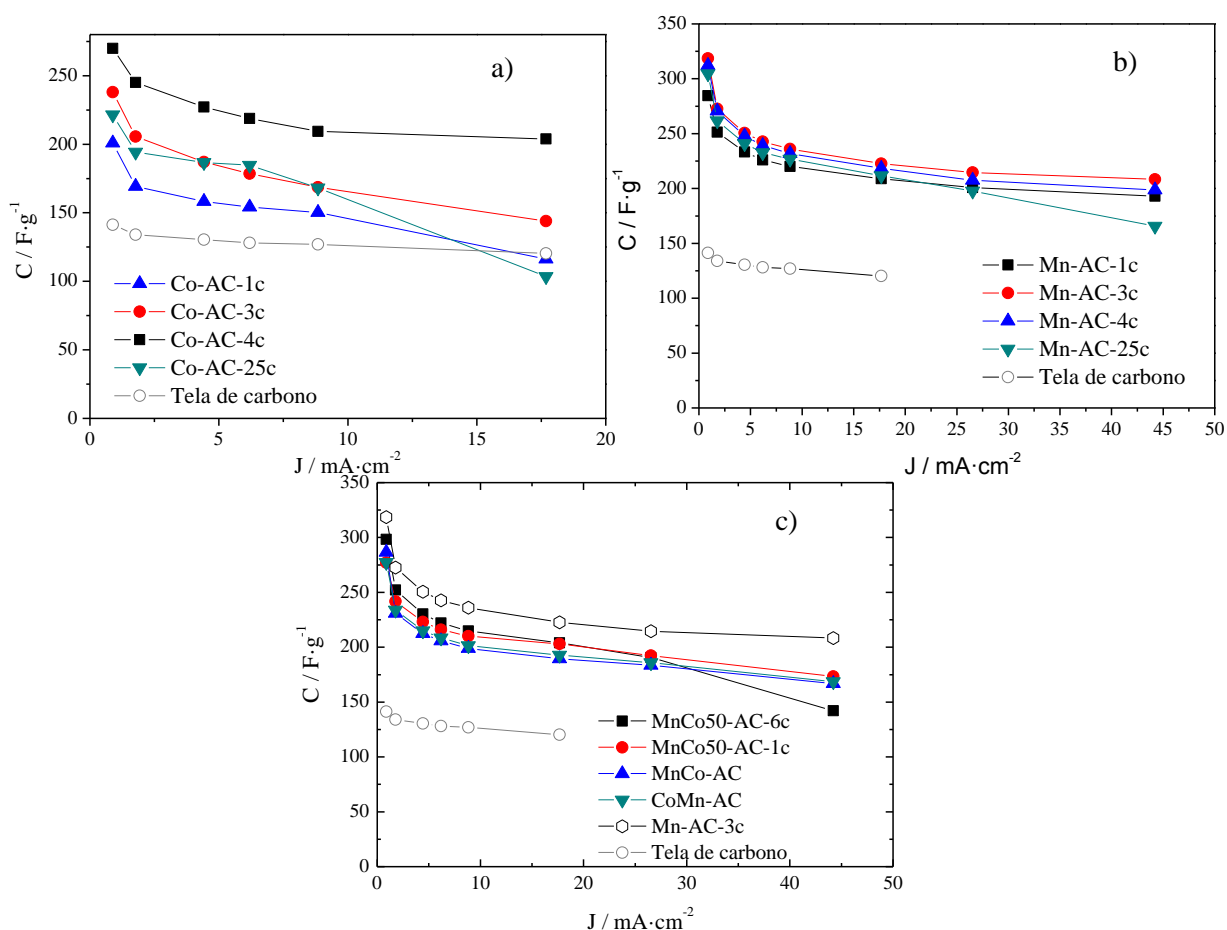


Figura 6.27. Dependencia de la capacidad específica de los electrodos en función de la densidad de corriente. Serie Mn-AC (a), Co-AC (b) y mezclas de óxidos (c)

El análisis de la retención de la capacidad muestra que presenta mejor retención de capacidad en el caso del cobalto del 60 % para bajos contenidos de óxido y de hasta un 75 % en el caso de la muestra de 4 ciclos, hasta Para las muestras de manganeso la retención de la capacidad es superior al 65 % salvo en el caso de la muestras de 35 ciclos con un contenido de óxido

superior al 20% en peso en el que la cae capacidad cae hasta casi la mitad quedándose uen un 54 %. En cuanto a las mezclas en general no existen demasiadas diferencias entre ellas manteniendo las muestras MnCo-AC, CoMn-AC como MnCo50-AC-1 c una retención de la capacidad del 60%. Las muestras de MnCo-6c si presenta una caída de capacidad elevada al caer por debajo del 50 %.

Para determinar la respuesta de nuestros materiales en cuanto a densidad de potencia y densidad de energía, se ha representado a partir de las medidas obtenidas a diferentes densidades el diagrama *de Ragone* (figura 6.28). En ésta se puede comprobar que la densidad de energía de los electrodos obtenidos, son superiores tanto en energía como potencia al material de partida, $16 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{Kg}^{-1}$. Además, es importante señalar que los electrodos obtenidos con el precursor acetilacetonato son incluso superiores a los obtenidos a partir de la electrodeposición de sulfatos. Comparando los resultados anteriores para 1 solo ciclo de electrodeposición en ambos precursores, siendo superior en los tres casos el obtenido a partir de acetilacetonato como se muestra en la siguiente tabla:

Muestra	Energía ($\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{Kg}^{-1}$)	
	Sulfatos	Acetilacetonato
Mn-1c	30	38
Co-1c	25	29
MnCo50-1c	28	37.5

Los electrodos con mayor densidad energía obtenida para el precursor acetilacetonato han sido los electrodos Co-AC-4c y Mn-3c-AC dando como resultado 41 y $44 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{Kg}^{-1}$ casi alcanzando casi el triple de la densidad de energía acumulada por la tela de carbono, siendo los materiales con mejor respuesta energética obtenidos en esta investigación.

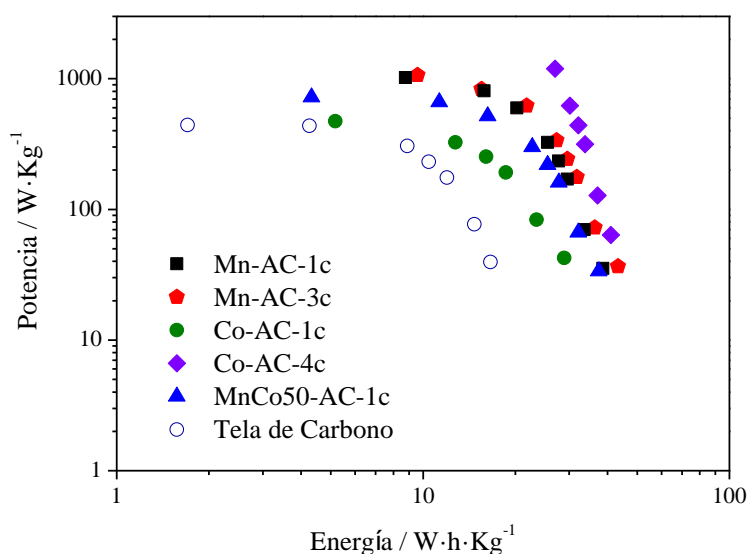


Figura 6.28. Densidad de potencia frente a densidad de energía de los electrodos preparados comparativamente con la tela soporte inicial.

6.3.4. ESTUDIO DE CICLABILIDAD

Se ha estudiado la respuesta en dos de las muestras preparadas, la muestra de Mn-AC-3c y Co-AC-4c por ser las muestras que mejor respuesta capacitiva han dado. Las medidas fueron realizadas en una celda de dos electrodos aplicando una densidad de corriente de $26 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. En la figura 6.28 se recoge la variación de la capacidad específica de cada una de las muestras hasta 5000 ciclos.

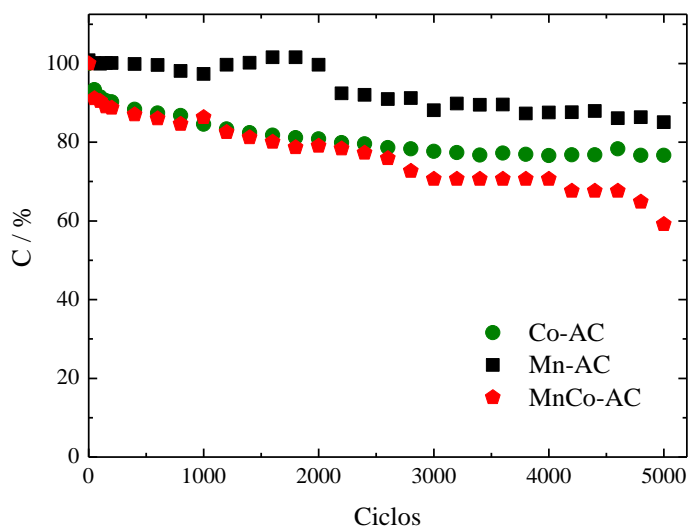


Figura 6.29. Ciclabilidad para las muestras de Co-AC-4c , Mn-AC-3c y MnCo-AC.

En el caso de la muestra Mn-AC-3c la capacidad se mantiene estable hasta alcanzar los 2000 ciclos, a mayor número de ciclos la capacidad mantiene una retención de la capacidad del 85 % después de 5000 ciclos. La muestra preparada con cobalto Co-AC-4c presentan una caída para los primeros ciclos superior bajado hasta el 80 % en los primeros 2500 ciclos, a partir de ahí muestra una caída de capacidad más suave quedando en una retención final tras 5000 ciclos del 76 %.

También se analizó la ciclabilidad cuando tenemos mezclas de óxidos de Mn y Co, a diferencia de lo que ocurría a en el caso de los sulfatos la ciclabilidad es claramente inferior a las muestras con únicamente uno de los óxidos con una caída del 40 % a 5000 ciclos.

6.5. CONCLUSIONES.

Se han obtenido materiales de electrodo mediante electrodeposición de los óxidos de Co y/o Mn sobre las fibras de la tela de carbono. La electrodeposición se ha realizado a partir de los precursores $\text{Co}(\text{acac})_2$ y $\text{Mn}(\text{acac})_2$ aplicando ciclos de ciclovoltametría entre el OCP y -0.95 V , que es el voltaje menor que puede alcanzarse sin descomponer el agua. Primero se ha realizado la electrodeposición catódica y después la anódica, y esta ciclovoltametría se ha aplicado un número creciente de veces, entre 1 y 25 ciclos. Los electrodos obtenidos son flexibles.

Los óxidos de Co y de Mn depositados sobre las fibras de carbono muestran una estructura abierta formada por láminas asociadas unas con otras para formar agregados. Para las muestras Co-AC y Mn-AC la cantidad de agregados aumenta con el número de ciclos aplicados en la electrodeposición y las fibras de carbono se recubren de agregados de óxido progresivamente. Los agregados tienen huecos del tamaño de las láminas, lo que explica que el electrolito pueda acceder al interior de los agregados y también hasta las fibras de carbono.

El contenido de óxido depositado de Co y de Mn aumenta con el número de ciclos para las muestras Co-AC y Mn-AC, respectivamente. Por el contrario, no se observa un aumento del contenido de los dos óxidos depositados con el número de ciclos para las muestras MnCo50, en las cuales los dos óxidos se han electrodepositado simultáneamente. Para los tres tipos de muestras, el contenido máximo de óxido depositado es de 22-23 % en peso. Las muestras CoMn-AC y MnCo-AC, en las cuales los dos óxidos se han depositado consecutivamente

aplicando un ciclo de electrodeposición para cada óxido, tienen contenidos de los dos óxidos de 23-26 %. Utilizando los precursores $\text{Co}(\text{acac})_2$ y $\text{Mn}(\text{acac})_2$ se consiguen mayores contenidos de óxido depositado que cuando se utilizan los precursores CoSO_4 y/o MnSO_4 .

La contribución del óxido depositado a la capacidad específica del electrodo varía con la cantidad de óxido depositado. Para contenidos de óxido inferiores al 18 % en peso, la capacidad específica del óxido de Co es próxima a la capacidad teórica de $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}$ y la capacidad específica del óxido de Mn es próxima a la capacidad teórica de $\text{MnO}_2/\text{MnOOH}$. Sin embargo, para contenidos superiores al 18 % en peso, la capacidad específica de los dos óxidos es notablemente inferior, es decir los óxidos depositados son menos eficientes.

Las capacidades específicas de las muestras preparadas tienen valores muy superiores a la tela de carbono (140 F/g). La capacidad específica más alta se ha obtenido para la muestra Mn-AC-3c, con 318 F/g; esta muestra tiene un contenido en óxido de 17.8 %. Capacidades específicas entre 270 y 318 F/g se han obtenido para varias de las muestras preparadas, con uno y con los dos óxidos depositados. Las muestras que tienen los dos óxidos depositados presentan valores de capacidad específica que siguen la regla de las mezclas de las fases, es decir la capacidad específica depende del contenido de la tela de carbono, óxido de Co y óxido de Mn y de las capacidades específicas de los tres componentes. Las capacidades específicas de las muestras obtenidas con los precursores $\text{Co}(\text{acac})_2$ y/o $\text{Mn}(\text{acac})_2$ son mayores que las obtenidas con los precursores CoSO_4 y/o MnSO_4 .

Se han obtenido electrodos con una densidad energía elevada, consiguiendo incrementar el valor de la tela de carbono original haobtenida para el precursor acetilacetonato han sido los electrodos Co-AC-4c y Mn-AC-3c- dando como resultado 41 y 44 $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{Kg}^{-1}$ casi alcanzando el triple de la densidad de energía acumulada por la tela de carbono, siendo los materiales con mejor respuesta energética obtenidos en esta investigación.

¹ Referencia producto: [727970 ALDRICH]

² Referencia producto: [245763 ALDRICH]

³ Chengzhou Zhu, Shaojun Guo, Youxing Fang, Lei Han, Erkang Wang, and Shaojun Dong. *One-Step Electrochemical Approach to the Synthesis of Graphene/MnO₂ Nanowall Hybrids*. Nano Res. 4(2011) 648.

⁴ Dachs H. Zeit Kristall. 1963;118:303.

⁵ Hans, J, Leger J, Hayau, S. J. Phys Chem, 56,965 (1995)

⁶ J.B. Wu J.B. Wu, Y. Lin, X.H. Xia, J.Y. Xu, Q.Y. Shi. *Pseudocapacitive properties of electrodeposited porous nanowall Co₃O₄ film*, Electrochimica Acta 56 (2011) 7163.

⁷ B.R. Duan, Q. Cao. *Hierarchically porous Co₃O₄ film prepared by hydrothermal synthesis method based on colloidal crystal template for supercapacitor application*, Electrochim. Acta, 64 (2012)154.

⁸ Y.-C. Chen, Y.-K. Hsu, Y.-G. Lin, Y.-K. Lin, Y.-Y. Horng, L.-C. Chen, K.-H. Chen, *Highly flexible supercapacitors with manganese oxide nanosheet/carbon cloth electrode*, Electrochim. Acta 56 (2011) 7124.

⁹ D. Zhou, H. Lin, F. Zhang, H. Niu, L. Cui, Q. Wang, F. Qu, *Freestanding MnO₂ nanoflakes/porous carbon nanofibers for high-performance flexible supercapacitor electrodes*, Electrochim. Acta 161 (2015) 427.

¹⁰ G. Nagaraju, Y.H. Ko, J.S. Yu, *Tricobalt tetroxide nanoplate arrays on flexible conductive fabric substrate: Facile synthesis and application for electrochemical supercapacitors*, J. Power Sources 283 (2015) 251.

¹¹ C. Lin, J.A. Ritter, B.N. Popov, *Characterization of sol-gel-derived cobalt oxide xerogels as electrochemical capacitors*, J. Electrochem. Soc. 145(12) (1998) 4097.

¹² S. Chou, F. Cheng, J. Chen, *Electrodeposition synthesis and electrochemical properties of nanostructured Y-MnO₂ films*. J. Power Sources 162 (2006) 727.

¹³ A. Kozawa, J.F. Yeager, *The cathodic reduction mechanism of electrolytic manganese dioxide in alkaline electrolyte*, J. Electrochem. Soc. 112(10) (1965) 959.

¹⁴ Pico, F., Ibáñez, J., Lillo-Rodenas, M. A., Linares-Solano, A., Rojas, R. M., Amarilla, J. M., Rojo, J. M., *Understanding RuO₂·xH₂O/carbon nanofibre composites as supercapacitor electrodes*, J. Power Sources, 176 (2008) 417

¹⁵ H. Li, R. Wang, R. Cao., *Physical and electrochemical characterization of hydrous ruthenium oxide/ordered mesoporous carbon composites as supercapacitor*, Microporous Mesoporous Mater., 111 (2008), 32

¹⁶ F. Pico, E. Morales, J.A. Fernandez, T.A. Centeno, J. Ibañez, R.M. Rojas, J.M. Amarilla, J.M. Rojo, *Ruthenium oxide/carbon composites with microporous or mesoporous carbon as support and prepared by two procedures. A comparative study as supercapacitor electrodes*, Electrochim. Acta, 54 (2009) 2239

¹⁷ S.Devaraj and N.Munichandraiah, *The Effect of Nonionic Surfactant Triton X-100 during Electrochemical Deposition of MnO₂ on Its Capacitance Properties*, J electrochem soc. (2007) 154, A901.

7. CONCLUSIONES

- ✓ La tela de carbono es un material flexible, que tiene una conductividad eléctrica y una porosidad que permiten su utilización como electrodo de supercondensador. Como electrodo, es un material autoconsistente que no necesita de un procesamiento adicional, tal y como ocurre con los materiales de carbono pulverulentos.
- ✓ Como sustrato o soporte, puede ser utilizada para depositar sobre ella un óxido y aumentar la capacidad del electrodo. La alta conductividad eléctrica de la tela de carbono hace posible que la deposición del óxido pueda realizarse por un método electroquímico. Como resultado obtenemos un material compuesto de tela de carbono y óxido depositado.
- ✓ Se ha establecido que el electrolito acuoso que permite obtener mayor capacidad es el ácido sulfúrico, después los hidróxidos de sodio y de potasio, y finalmente los sulfatos de sodio y de potasio. Se ha encontrado que los tres electrolitos acuosos estudiados proporcionan pseudocapacidad asociada con el catión del electrolito, además de capacidad de doble capa. La contribución pseudocapacitiva es mayor para el caso de los electrolitos ácidos y básicos que para los electrolitos neutros.
- ✓ En los electrolitos neutros (K_2SO_4 y Na_2SO_4) la ampliación del voltaje total de trabajo hasta 1.5 V hace que la densidad de energía y la densidad de potencia aumenten. La contribución pseudocapacitiva también aumenta al aumentar el intervalo total de voltaje desde 1 hasta 1.5V. En estos últimos, la contribución pseudocapacitiva aumenta al aumentar el intervalo total de voltaje desde 1 hasta 1.5V. Los valores de densidad de energía y densidad de potencia son incluso mayores que los valores obtenidos con los electrolitos ácidos y básicos.
- ✓ Mediante electrodeposición de los óxidos de Mn y Co a partir de precursores de tipo sulfato, se ha conseguido preparar electrodos flexibles, con una capacidad específica de hasta 264 F/g, muy superior a la capacidad específica de la tela de carbono sola, de 140 F/g. En los electrodos que tienen los dos óxidos depositados, la capacidad específica depende del contenido de los tres componentes, los dos óxidos y la tela de carbono, de acuerdo con la regla de las mezclas de las fases. El mayor valor de capacidad específica, de 264 F/g, se ha obtenido para la electrodeposición secuencial de óxido de Co primero y óxido de Mn después. Estos materiales preparados presentan una buena retención de

capacidad al aumentar la densidad de corriente y al aumentar el número de ciclos de carga/descarga.

- ✓ Los óxidos de Mn y Co están unidos a las fibras de la tela de carbono. Estos óxidos en forma de láminas están agregados en una estructura abierta que facilita el acceso del electrolito a todo el óxido electrodepositado. El buen contacto con las fibras de carbono sugiere que éstas aseguran una buena conductividad eléctrica del óxido depositado; esto está de acuerdo con la buena retención de la capacidad observada al aumentar la densidad de corriente.
- ✓ Los óxidos de Co y de Mn depositados sobre las fibras de carbono muestran una estructura abierta formada por láminas asociadas unas con otras para formar agregados. Para las muestras Co-AC y Mn-AC la cantidad de agregados aumenta con el número de ciclos aplicados en la electrodeposición y las fibras de carbono se recubren de agregados de óxido progresivamente. Los agregados tienen huecos del tamaño de las láminas, lo que explica que el electrolito pueda acceder al interior de los agregados y también hasta las fibras de carbono.
- ✓ El contenido de óxido depositado de Co y de Mn aumenta con el número de ciclos para las muestras Co-AC y Mn-AC, respectivamente. Por el contrario, no se observa un aumento del contenido de los dos óxidos depositados con el número de ciclos para las muestras MnCo50, en las cuales los dos óxidos se han electrodepositado simultáneamente. Para los tres tipos de muestras, el contenido máximo de óxido depositado es de 22-23 % en peso. Las muestras CoMn-AC y MnCo-AC, en las cuales los dos óxidos se han depositado consecutivamente aplicando un ciclo de electrodeposición para cada óxido, tienen contenidos de los dos óxidos de 23-26 %. Utilizando los precursores $\text{Co}(\text{acac})_2$ y $\text{Mn}(\text{acac})_2$ se consiguen mayores contenidos de óxido depositado que cuando se utilizan los precursores CoSO_4 y/o MnSO_4 .
- ✓ Las capacidades específicas de las muestras preparadas tienen valores muy superiores a la tela de carbono (140 F/g). La capacidad específica más alta se ha obtenido para la muestra Mn-AC-3c, con 318 F/g; esta muestra tiene un contenido en óxido de 17.8 %. Capacidades específicas entre 270 y 320 F/g se han obtenido para varias de las muestras preparadas, con uno y con los dos óxidos depositados. Las muestras que tienen los dos óxidos depositados presentan valores de capacidad específica que siguen la regla de las

mezclas de las fases, es decir la capacidad específica depende del contenido de la tela de carbono, óxido de Co y óxido de Mn y de las capacidades específicas de los tres componentes. Las capacidades específicas de las muestras obtenidas con los precursores $\text{Co}(\text{acac})_2$ y/o $\text{Mn}(\text{acac})_2$ son mayores que las obtenidas con los precursores CoSO_4 y/o MnSO_4 .

- ✓ La contribución del óxido depositado a la capacidad específica del electrodo varía con la cantidad de óxido depositado. Para contenidos de óxido inferiores al 18 % en peso, la capacidad específica del óxido de Co es próxima a la capacidad teórica de $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}$ y la capacidad específica del óxido de Mn es próxima a la capacidad teórica de $\text{MnO}_2/\text{MnOOH}$. Sin embargo, para contenidos superiores al 18 % en peso, la capacidad específica calculada para los dos óxidos es inferior, es decir, o los óxidos depositados son menos eficientes si parte de ellos no es accesible al electrolito por su mayor volumen o también puede ocurrir que con mayor porcentaje de óxido, mayor parte de la superficie de la tela quede bloqueada por el óxido y este tiene que compensar la disminución de capacidad de doble capa aportada por la tela en esa zona, por eso al hacer el cálculo se obtiene un valor menor asociado a la capacidad del óxido.
- ✓ Se ha logrado el objetivo principal de esta tesis, para todos los electrodos obtenidos, al conseguir materiales de electrodo con mayores valores de capacidad específica y por lo tanto mayores valores de densidad de energía. Partiendo de un material con una densidad de energía de 16 Wh/Kg hemos sido capaces de duplicar dicha energía hasta 34 Wh/Kg al emplear como precursores sulfatos de Co y Mn, y en segundo lugar aumentar hasta casi el triple del valor original cuando hemos empleado acetilacetionato de manganeso como precursor, llegando hasta los 44 Wh/Kg.